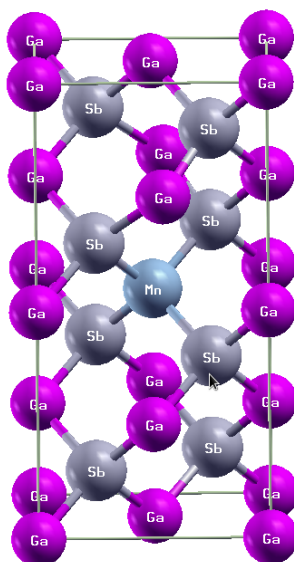


Presentado por:

EDGAR CASTAÑO GONZÁLEZ





Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto semiconductor GaSb dopado con Mn

Edgar Enrique Castaño González

**Universidad Del Norte
Facultad de ciencias, Departamento de Física
Barranquilla, Colombia
25 de abril de 2017**

**Estudio teórico de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del
compuesto semiconductor GaSb dopado con Mn**

Presentado por:

Edgar Enrique Castaño González

Tesis de Maestría

Director:

Dr. Rafael Julián González Hernández

**Universidad Del Norte
Departamento de Física
Barranquilla, 2017**

Página de aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la
Universidad del Norte
Para otorgar título de
Magister en Física Aplicada

Director de Tesis:

Dr. Rafael Julián González Hernández
Departamento de Física, Universidad de Norte

Jurados de Tesis

Dedicatoria

A mis padres, Edgar Castaño y Nely González por su apoyo incondicional, sus ejemplos de perseverancia y valores infundados que me permitieron culminar esta etapa. A mi esposa Daniela Castro por su amor, confianza y motivación constante en cada momento. A mis hermanos, Nely Castaño y José Castaño por ofrecerme su calidez de familia inigualable.

Agradecimientos

A Dios, por haberme permitido alcanzar este logro fundamental en mi vida profesional.

A Daniela Castro, mi esposa, compañera de vida, por su infinito amor, paciencia, motivación y apoyo en esta etapa.

Agradezco a mi padre por ser el motor que me impulso en todo momento a cumplir este objetivo.

Gracias a mi madre y hermanos por su amor, respeto y apoyo constante en los momentos de dificultad.

Al profesor Rafael González, por su colaboración, apoyo y tiempo. Pero sobre todo por impulsar el desarrollo de mi formación profesional.

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.2 Estructura de la tesis	9
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	10
2.1 Descripción cuántica del sólido	10
2.2 Teoría Funcional de la Densidad	11
2.3 Teoremas de Hohenberg y Kong	12
2.4 Ecuaciones de Kohn-Sham	13
2.5 Campo autoconsistente	14
2.6 Energía de intercambio y correlación	15
2.6.1 Aproximación local de densidad y aproximación del gradiente generalizado: LDA y GGA	16
2.7 Método de ondas planas y pseudopotenciales	18
2.7.1 Método de ondas planas	18
2.7.2 Aproximación del pseudopotencial	20
2.8 Semiconductores tipo III-V	24
2.9 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)	25
2.10 Acoplamiento de intercambio $sp-d$ en GaSbMn	29

2.11 Generalidades del GaSb.....	31
2.12 Generalidades del Manganeseo (Mn).....	33
3. ESTRUCTURAS CONSIDERADAS.....	35
3.1 Celda cúbica $1a \times 1a \times 1a$	35
3.2 Modelo de supercelda.....	38
3.3 Supercelda $1a \times 1a \times 2a$	39
3.4 Supercelda $2a \times 2a \times 1a$	41
3.5 Supercelda $1a \times 1a \times 3a$	42
4. CONDICIONES PARA LOS CÁLCULOS COMPUTACIONALES	43
4.1 Proceso de cálculo mediante VASP.....	43
4.2 Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto GaSb.....	45
4.3 Estructura electrónica y magnetismo del GaSb dopado con Mn para aplicaciones espintrónicas: Un estudio DFT.	46
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
5.1 Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del GaSb.....	48
5.2 Estructura electrónica y magnetismo del GaSb dopado con Mn para aplicaciones espintrónicas: Un estudio DFT.....	58
6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	64
PUBLICACIONES.....	67
REFERENCIAS.....	68

ÍNDICE DE TABLAS

2.1	Propiedades físicas del compuesto GaSb.....	32
2.2	Propiedades generales del Mn.....	34
5.1	Parámetros estructurales A, volumen V_0 con una molécula de GaSb, módulo de volumen B_0 y su derivada B_0', energía de cohesión E_{coh}, energía de bandgap E_{gap}, energía de estados de Ga-4s (up and down) y frecuencias de fonón en el punto-Γ para el GaSb, calculadas con diferentes funcionales.....	50
5.2	Distancias medias calculadas del vecino más cercano, dMn-NN, distorsiones locales relativas, Δd, y energías de formación, E_f, (en condiciones de crecimiento ricas en Ga y Sb) para el GaSb dopado con Mn.....	59
5.3	Momento magnético total (MMT), momentos magnéticos proyectados dentro de las esferas Mn (MM_{Mn}) y Sb (Ga) en μ_B, respectivamente.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 Potenciales de un electrón y pseudoelectrón con sus correspondientes funciones de onda	21
2.2 a) Semiconductores convencionales, b) semiconductores magnéticos, c) DMS.....	26
2.3 (a) Ilustración de intercambio directo (b) Interacción superintercambio (c) Interacción de intercambio indirecto.....	28
2.4 Estructura cristalina del Mn para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, del compuesto $Mn_xGa_{1-x}Sb$	34
3.1 Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda.....	35
3.2 Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 2 átomos de Ga por 2 átomos de Mn.....	36
3.3 Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 2 átomos de Sb por 2 átomos de Mn.....	36
3.4 Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn.....	37
3.5 Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn.....	37
3.6 Esquema de la geometría de supercelda para un punto de defecto en un sólido.....	38
3.7 Esquema de la geometría de supercelda para una superficie de un sólido.....	39
3.8 Supercelda $1a \times 1a \times 2a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn	40
3.9 Supercelda $1a \times 1a \times 2a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn.....	40

3.10 Supercelda $2a \times 2a \times 1a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn.....	41
3.11 Estructura $2a \times 2a \times 1a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn.....	41
3.12 Estructura $1a \times 1a \times 3a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn en la red.....	42
3.13 Estructura $1a \times 1a \times 3a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn en la red.....	42
4.1 Diagrama esquemático del ciclo autoconsistente en el cálculo de la energía total mediante DFT.....	44
5.1 Energía de cohesión en función del volumen del compuesto GaSb, calculada mediante diferentes funcionales.....	49
5.2 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional LDA.....	54
5.3 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional PBE.....	54
5.4 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional PBEsol.....	55
5.5 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional rPBE.....	55
5.6 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional AM05.....	56
5.7 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional RTPSS.....	56
5.8 Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidas usando el funcional PW91.....	57
5.9 Densidad total de estados (DOS), Mn-d y Sb-p y DOS parcial del GaSb dopado con Mn en proporciones de: (a) 6,25% Mn, (b) 8,33% Mn, (c) 12,5% Mn, (d) 25% de Mn, (e) 50% de Mn.....	60

RESUMEN

El Antimoniuro de Galio (GaSb), es un compuesto binario que ha generado un alto interés en la comunidad científica en las recientes décadas por su gran potencial de aplicación en dispositivos electrónicos. Así, el conocimiento de las propiedades estructurales, electrónicas, físicas y químicas de este tipo de compuestos juega un rol importante en el diseño y fabricación de diferentes dispositivos que promueven nuevas tecnologías [1,2]. En esta tesis de maestría se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto binario semiconductor Antimoniuro de Galio dopado con Mn ($\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$) en diferentes concentraciones de dopante: $x = 0.062, 0.083, 0.125, 0.25$ y 0.50 . El estudio teórico fue llevado a cabo usando la Teoría Funcional de la Densidad (DFT- Density Functional Theory) dentro del método Pseudo-potencial de ondas planas para calcular energías totales y estructuras electrónicas. La presente investigación inicia con la caracterización estructural del compuesto binario GaSb. Posteriormente, se determinó el comportamiento electrónico del semiconductor magnético diluido GaSb:Mn a partir del análisis de la estructura de bandas y la densidad de estados parcial y total encontrándose que el ferromagnetismo semimetálico es energéticamente estable para todas las concentraciones de dopante con una magnetización total de aproximadamente $4,0 \mu_B/\text{Mn-átomo}$. Finalmente, se analizó el comportamiento magnético del GaSb:Mn por medio de cálculos de energías de formación y momento magnético total (MMT) en condiciones de crecimiento ricas en Ga y Sb para diferentes concentraciones lográndose determinar que el átomo de Mn es el principal contribuyente al momento magnético total, y además que la polarización de espín Mn magnetiza p -ion estados de la vecindad de Sb por medio del mecanismo de hibridación p - d .

ABSTRACT

Gallium Antimonide (GaSb) is a binary compound that has generated a greater interest in the scientific community in recent decades because of its great potential for application in electronic devices. Thus, knowledge of the structural, electronic, physical and chemical properties of these compounds plays an important role in the design and fabrication of different devices that promote new technologies [1, 2]. In this thesis, the structural, electronic and magnetic properties of the Mn-doped GaSb compound were studied at different dopant concentrations: $x = 0.062, 0.083, 0.125, 0.25$ and 0.50 . The theoretical study was carried out using the DFT-Density Functional Theory within the Pseudo-potential plane wave method in order to calculate total energies and electronic structures. The first part of the thesis, we focus on studying the structural characterization of the binary compound GaSb. Subsequently, the electronic behavior of the GaSb:Mn diluted magnetic semiconductor was determined from the analysis of the band structure and the partial and total state density. It was found that half metallic ferromagnetism is energetically stable for all dopant concentrations with a total magnetization of $\sim 4.0\mu\text{B}/\text{Mn-atom}$. Finally, the magnetic behavior of the GaSb:Mn was analyzed by calculations of formation energies and total magnetic moment (MMT) in Ga and Sb rich growth conditions for different concentrations, and it was possible to determine that the Mn atom is the main contributor to total magnetic moment, and also that the spin polarization Mn magnetizes p -ion states of the neighborhood of Sb by means of the p - d hybridization mechanism.

La investigación del grupo de semiconductores III-V ha despertado un gran interés en la comunidad científica desde la pasada década; debido a las posibles y potenciales aplicaciones tecnológicas [3, 4, 5, 6]. Entre esas aplicaciones se encuentran diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas, fotodetectores, moduladores, circuitos integrados, etc. [7-8].

Dentro de ese grupo de semiconductores se encuentra el Antimoniuro de Galio (GaSb) como uno de los compuestos más prometedores en la fabricación de nuevos dispositivos electrónicos de gran impacto, tales como baterías recargables de Litio como material ánodo [1-2]. También se presenta como un buen candidato para aplicaciones en dispositivos espintrónicos cuando se introducen átomos de Mn en las matrices del GaSb [9-10], superredes [11] e inyectores de spin eficiente en semiconductores, entre otros.

Con el propósito de describir la estructura, propiedades y aplicaciones del Antimoniuro de Galio, a continuación se reseña cronológicamente una serie de investigaciones realizadas sobre este compuesto.

El primer compuesto semiconductor ferromagnético III-V fue InAs dopado con Mn, fabricado por el grupo de Muneke [12] en 1989. En 1992 Ohno y sus colaboradores [13] descubrieron que el ferromagnetismo en InAs tipo-*p* dopado con Mn se induce por huecos. El siguiente paso importante en semiconductores espintrónicos se logró cuando Ohno y sus colaboradores

reportaron ferromagnetismo en películas epitaxiales de InMnAs crecidas por epitaxia de haz molecular (MBE) en 1994 y GaAsMn ($T_C \sim 110$ K) en 1996 [14].

Después de que Dietl [15] presentó la teoría de GaAs dopado con Mn y demostró que el ferromagnetismo en GaAsMn es inducido por portadores libres, sugirió que la temperatura de Curie debería aumentar para altas concentraciones de dopantes.

En 1998, Remediakis y Kaxiras [16] presentaron los cálculos de estructura de bandas de varios semiconductores y aislantes dentro del marco de la teoría funcional de densidad en la aproximación local de densidad. Se aplicó el método para examinar los elementos típicos: C, Si, Ge, los compuestos del grupo IV: SiC, SiGe, GeC y el grupo de compuestos semiconductores III-IV: AlN, AlP, AlAs, AlSb, GaN, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb. Se analizaron en detalle las aproximaciones implicadas en la corrección de la energía de la banda de conducción. Se realizaron cálculos para casi todos los semiconductores polares III-V. Para todos los compuestos se obtuvieron buenos resultados, para el compuesto GaP el error fue sólo 3% con respecto a los reportes experimentales existentes. Los valores del gap obtenidos para los semiconductores III-V que implicarón los elementos de la quinta fila In y Sb no fueron muy satisfactorios. Este hecho se le atribuyó al descuido de los efectos de spin-órbita, siendo así parcialmente responsables de estos malos resultados. Al parecer, los efectos relativistas son importantes al estudiar el comportamiento electrónico de elementos más pesados como In y Sb. Los resultados fueron mejores para el III-Sb porque debido al enlace polar, el núcleo Sb se filtró; por la misma razón, los resultados fueron particularmente pobres para los compuestos que contenían In.

En 2001, Sanvito et al. [17] realizó un estudio de primeros principios del origen y naturaleza del ferromagnetismo en $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Las propiedades de este diluido se investigaron en un amplio rango de concentraciones de Mn dentro de la aproximación local de densidad de spin y la teoría

funcional de la densidad. El análisis poblacional de Mülliken y las densidades orbitales de estados mostró que la configuración del Mn en GaAs es compatible con $3d^5$ o $3d^6$. Sin embargo, la ocupación electrónica del Mn no fue entera debido a la gran hibridación $p-d$ entre los estados d del Mn y la banda de valencia del GaAs. Además, la separación de los espines de la banda de conducción del compuesto GaAs tuvo una variación lineal de tipo campo medio con la concentración del Mn, e indicó un acoplamiento ferromagnético entre los iones del Mn. Por el contrario, la banda de valencia estuvo antiferromagnéticamente acoplada con las impurezas del Mn, y la separación de los espines no dependió linealmente de la concentración del Mn. Esto sugirió que la aproximación de campo medio dejó de funcionar para el caso de GaAs dopado con Mn y debió considerarse las correcciones debidas a la dispersión múltiple.

También, en el año 2008 R. Ahmed et al. [18] reportó las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos Antimoniuros binarios tipo III: Antimoniuro de Boro (BSb), Antimoniuro de Aluminio (AlSb), Antimoniuro de Galio (GaSb) y Antimoniuro de Indio (InSb) en fase zincblenda, basado en la teoría funcional de la densidad (DFT), donde se encontró que el GaSb y InSb tienen bandas prohibidas directas en Γ . Las bandas prohibidas predichas dentro de LDA y GGA fueron casi cero, lo que indicó un comportamiento metálico en estos dos compuestos (lo cual no es cierto). Esto pudo deberse a que las elecciones del funcional de intercambio y correlación en LDA y GGA no fueron capaces de determinar la banda prohibida precisa de los semiconductores; sin embargo, GGA-EV mejoró los resultados teóricos en comparación con los valores medidos. La banda prohibida prevista para InSb con GGA-EV (0,206 eV en Γ) coincidió con el valor experimental, mientras que para GaSb hubo una subestimación.

Por otra parte, en 2010, la estructura de bandas y las masas efectivas de semiconductores III-V: InP, InAs, InSb, GaAs y GaSb fueron calculadas por Yoon-Suk K. et al. [19] utilizando el método de GW, y los funcionales Heyd, Scuseria, Ernzerhof híbrido, y Becke-Johnson modificado combinado con la aproximación local de densidad (MBJLDA). Los resultados indicaron que MBJLDA produjo una excelente descripción de las bandas prohibidas en puntos de alta simetría, a la par con el híbrido funcional y GW. Sin embargo, las masas efectivas fueron generalmente sobrestimadas en un 20-30% usando el potencial multiplicativo local de MBJLDA. A pesar de estas deficiencias, se concluyó que el método MBJLDA podría ser un método adecuado para predecir o interpolar la dispersión de banda completa, si sólo se dispone de datos experimentales limitados. Además, el método es aplicable a sistemas que contienen varios miles de átomos, en los que no son aplicables métodos precisos de cuasi-partículas.

Cabe destacar además que en 2013, Malsawmtluanga et al. [7], investigó las propiedades ópticas y electrónicas de: GaX (X = P, As, Sb) en la estructura zincblenda, utilizando el método de ondas planas aumentadas linealizadas (FP-LAPW) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la teoría funcional de densidad (DFT) para el cálculo del potencial de intercambio y correlación, donde se encontró que en el semiconductor GaX (X = P, As, Sb), hubo una gran variación en las bandas de energía, lo que sugirió que estas bandas dependían del método del cálculo de la estructura de la banda [8, 20, 21]. Los resultados arrojaron que las bandas prohibidas obtenidas por GGA fueron inferiores a los correspondientes valores experimentales. Esta subestimación de la banda prohibida se debió principalmente al hecho de que las formas simples de GGA no fueron suficientemente flexibles para reproducir con precisión tanto la energía de intercambio y correlación como su derivada de carga. El GaAs y el GaSb presentaron una reducción del gap en toda la zona de Brillouin.

Así mismo, en 2014, P. Jadaum et al. [22] realizó un estudio de las propiedades ópticas y electrónicas del compuesto GaSb:N dopado con 1.6% de Nitrógeno a través del cálculo de primeros principios en el marco de la teoría funcional de la densidad, utilizando el funcional de intercambio y correlación híbrido HSE06. Para investigar los nitruros diluidos con pequeños band-gaps, la aproximación local de la densidad (LDA) fue insuficiente y se necesitaron técnicas más precisas como el funcional HSE06 donde se encontró que a altas concentraciones, los átomos de N interactuaron a través de la matriz del GaSb, formando una banda dispersiva propia que gobernó las propiedades optoelectrónicas. Mientras que esta banda impulsó las propiedades ópticas y electrónicas de GaSb:N, su física no era explicada por los modelos tradicionales de nitruros diluidos, por lo tanto una teoría completa de los nitruros diluidos debió incorporar al análisis del carácter orbital, especialmente a altas concentraciones de N en GaSb.

Por otro lado, J. Buckeridge et al. [23] también en 2014 investigó la incorporación de Nitrógeno en GaSb y los modos vibracionales localizados asociados a través del cálculo de energías de formación para diferentes posibles modos de incorporación de N en el compuesto GaSb:N. Se determinó las configuraciones más favorables de N, y se calculó sus modos de frecuencia vibracional usando la teoría funcional de la densidad bajo la aproximación del gradiente generalizado para el intercambio y correlación electrónica, incluyendo los efectos relativistas de las interacciones spin-orbita. Para una impureza de N, se encontró la sustitución más favorable en un sitio de Sb, N_{Sb} , y para dos átomos de N la sustitución más favorable se encontró en la división intersticial N-N en un sitio de Sb.

En este momento la sociedad demanda productos electrónicos que potencien las características de los actuales, por tal motivo se hace necesario introducir nuevos materiales y tecnologías, el

Antimoniuro de Galio (GaSb) emerge como una atractiva alternativa para el diseño de dispositivos de alto impacto como los anteriormente mencionados. Hasta la fecha, no se han realizado análisis teóricos y experimentales profundos acerca de las propiedades físicas de este compuesto semiconductor [16, 19]; por lo tanto, el propósito del presente trabajo es realizar cálculos de primeros principios para investigar las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto GaSb dopado con Mn en diferentes concentraciones de dopante usando la teoría funcional de la densidad dentro del método pseudo-potencial de ondas planas.

1.1 Estructura de la Tesis

Esta investigación se encuentra estructurada como sigue: en el capítulo 2 se expone el formalismo teórico en el que se sustentan todos los cálculos desarrollados. En el capítulo 3 se describen e ilustran las estructuras consideradas en el estudio. En el capítulo 4 se detallan las condiciones en las que se realizaron los cálculos de métodos computacionales.

La discusión de los resultados obtenidos en el estudio se realiza en el capítulo 5, se presenta un análisis de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto GaSb dopado con Mn. Por último en el capítulo 6 se presentan las conclusiones y expectativas logradas a partir de los resultados conseguidos en esta investigación.

2.1 Descripción cuántica del sólido

Un sólido está formado por un conjunto de núcleos (partículas pesadas cargadas positivamente) y electrones (partículas livianas cargadas negativamente) interactuantes entre sí. Para un sistema de muchos cuerpos, en el que están estas partículas, se necesita aplicar un tratamiento cuántico. El Hamiltoniano de un sólido compuesto por N electrones y N_c núcleos con interacción puede escribirse en la forma:

$$\hat{H} = - \sum_{I=1}^P \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (2.1)$$

Donde, \vec{R}_I son las coordenadas de los núcleos; \vec{r}_i son las coordenadas de los electrones; Z_I es la carga de los núcleos y M_I la masa de los núcleos.

En la ecuación (2.1) el primer término es el operador de energía cinética para el núcleo, mientras que el segundo término es el operador de energía cinética para los electrones. Los últimos tres términos corresponden al potencial de interacción Coulombiano entre núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrones y el núcleo respectivamente. La ecuación de Schrödinger para este Hamiltoniano tiene la forma:

$$\hat{H}\psi_i(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = E\psi_i(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \quad (2.2)$$

La solución de la ecuación (2.2) permitiría obtener todas las características del sólido, pero es imposible debido a los términos de interacción y al elevado número de partículas con las que se debe trabajar.

La aproximación Born-Oppenheimer [24], permite una primera reducción de complejidad del problema al desacoplar el movimiento de electrones y núcleos fundamentándose en que la masa relativa de los núcleos es muy superior a la de los electrones.

La función de onda del sistema total se escribe entonces como producto de dos funciones de onda, una debida a los electrones y otra a los núcleos:

$$\Psi_i(\{\vec{r}_I\}, \{\vec{R}_I\}) = \Psi_e\{\vec{r}_I\} \Psi_c\{\vec{R}_I\} \quad (2.3)$$

Donde la función de onda electrónica $\psi_e\{\vec{r}_I\} = \psi_e\{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N\}$ verifica la ecuación:

$$(\widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ec}[\vec{R}_J] + \widehat{V}_{cc}[\vec{R}_J])\Psi_e\{\vec{r}_I\} = E_e[\vec{R}_J]\Psi_e\{\vec{r}_I\} \quad (2.4)$$

La función de onda de los núcleos $\psi_c\{\vec{R}_I\}$ se obtiene resolviendo la ecuación:

$$(\widehat{T}_c + E_e[\vec{R}_J])\Psi_c\{\vec{R}_I\} = E\Psi_c\{\vec{R}_I\} \quad (2.5)$$

Así, tras aplicar la aproximación Born-Oppenheimer, el problema del sólido queda reducido al problema de un conjunto de electrones con interacción sometidos a un potencial externo.

2.2 Teoría Funcional de la Densidad- DFT

El problema cuántico de muchos cuerpos obtenido luego de la aproximación de Born-Oppenheimer es mucho más simple que el original, aunque todavía continua siendo inabordable, ya que la función de onda electrónica depende de $3N$ variables. Sin embargo sigue

siendo inabordable debido a que no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema

La teoría funcional de la densidad (DFT), representa una alternativa a los métodos tradicionales basados en la función de onda para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica puesto que reduce la complejidad del problema, al establecer que todas las propiedades del sólido en su estado fundamental dependen de la densidad electrónica, que es función tan sólo de 3 coordenadas espaciales.

2.3 Teoremas de Hohenberg y Kong

Los fundamentos de la DFT se deben a Hohenberg y Kohn-Sham (1964) [25], y establecen que, para un sistema con N electrones en interacción con Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\vec{r}_i) \quad (2.6)$$

en el que la densidad electrónica $\rho(\vec{r}_1)$ se puede obtener de una función de onda multielectrónica antisimétrica (ya que los electrones son fermiones) $\psi(\vec{r})$ en la manera habitual:

$$\rho(\vec{r}_1) = N \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (2.7)$$

Se cumple que:

- (i) Cualquier observable correspondiente a un estado fundamental estacionario no degenerado esta irrevocablemente determinado por la densidad electrónica del estado base $\rho_0(\vec{r})$ y por tanto puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica.

(ii) Es posible definir un funcional de la densidad $E[\rho(\vec{r})]$ en la forma:

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi \rangle \quad (2.8)$$

De cuya minimización respecto a la densidad se obtiene la densidad del estado fundamental ρ_0 y la energía del estado fundamental E_0 .

El funcional de la densidad $F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \psi \rangle$ contiene las partes de energía cinética y de interacción entre electrones, y es universal, en el sentido de que es independiente del potencial externo.

Estos dos teoremas muestran la posibilidad de determinar el estado fundamental de un sistema electrónico si se conoce la densidad electrónica de su estado base [18].

2.4 Ecuaciones de Kohn-Sham

En el formalismo de Kohn-Sham [26], se establece que para un sistema polielectrónico descrito por una densidad $\rho(\mathbf{r})$ existe otro sistema equivalente de electrones no interactuantes con la misma densidad $\rho(\mathbf{r})$ y proponen además expresar la energía del sistema real como un funcional de la densidad del sistema no interactuante, siendo entonces posible reescribir el funcional universal de Hohenberg-Kong $F_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})]$ de la ecuación (2.8), obteniendo un funcional de energía total de Kohn-Sham:

$$E_{\text{KS}}[\rho] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{EXT}}[\rho(\vec{r})] + E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})] \quad (2.9)$$

Donde $T_0[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de energía cinética de los electrones del sistema no interactuante, $E_{\text{H}}[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de energía generada por la repulsión coulombiana de los electrones, $E_{\text{EXT}}[\rho(\vec{r})]$ es el funcional de energía de interacción ion-electrón y el último término $E_{\text{XC}}[\rho(\vec{r})]$

es el funcional de energía de intercambio y correlación, en el cual se incluyen todas aquellas contribuciones energéticas de las cuales no se conoce una expresión simple dependiente de la densidad electrónica.

La energía total del sistema en el estado base se obtiene calculando la densidad del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$, para lo cual, se resuelve un conjunto de ecuaciones que minimizan el funcional de energía total conocidas como ecuaciones de Kohn-Sham (K-S), para un solo electrón no interactuante:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{ext}} + v_{\text{H}}(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Donde $v_r = v_{\text{ext}} + v_{\text{H}}(\vec{r}) + v_{\text{xc}}(\vec{r})$ se conoce como potencial efectivo o de referencia.

A partir de la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham $\psi_i(\vec{r})$ puede obtenerse la densidad electrónica a través de la expresión:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i \psi_i^* \quad (2.11)$$

En la Teoría Funcional de la Densidad no se conoce la expresión universal del funcional de intercambio y correlación, sin embargo cabe destacar que el esfuerzo en encontrar formas convenientes para expresar el potencial (XC) ha permitido que en la actualidad existan excelentes aproximaciones como Local Density Approximation (LDA) y Generalized Gradient Approximation, posicionando a la DFT en un lugar privilegiado dentro de los métodos más utilizados en sistemas moleculares y materia condensada [27].

2.5 Campo autoconsistente (SCF)

“Self-Consistent Field”, es un método de cálculo en el que un valor de entrada es comparado con un valor final logrado luego de realizar determinados cálculos. En la primera iteración es

muy poco probable que la diferencia entre los valores de entrada y de salida sea menor a la especificada en el criterio de convergencia considerando así que el resultado obtenido es el esperado, por lo cual el resultado final sustituye al valor inicial y el proceso se repite hasta que se cumpla el criterio de convergencia. La convergencia de muchos sistemas depende del valor inicial, si éste es cercano al resultado buscado se requerirán menos iteraciones. Empleando criterios adecuados puede determinarse el valor inicial que logre reducir la extensión del proceso [28].

2.6 Energía de Intercambio y correlación

Para describir los efectos de la correlación e intercambio en un gas de electrones, la teoría del funcional de la densidad, desarrollada por Hohenberg y Kohn (1964), y Kohn y Sham (1965), proporciona un método relativamente sencillo. En sus teoremas Hohenberg y Kohn demostraron que la energía total de un gas de electrones tiene un funcional de la densidad electrónica único y el valor mínimo del funcional de la energía total es el valor de la energía del estado base del sistema. Por otro lado la demostración formal de como un sistema equivalente de ecuaciones unielectrónicas autoconsistentes puede reemplazar el problema de muchos cuerpos también fue realizada por Kohn y Sham [26].

Debido a que los electrones son fermiones, la función de onda de un sistema multielectrónico debe ser antisimétrica ante el intercambio de dos electrones cualquiera, así la energía de intercambio es la correspondiente reducción energética del sistema electrónico debido a la antisimetría de la función de onda. Entre los electrones que tienen el mismo spin se produce una separación espacial debida a la antisimetría de la función de onda, tal separación reduce la

energía Coulombiana. Cuando la energía de intercambio se agrega en un cálculo de energía total, se le hace referencia como la aproximación de Hartree-Fock [29].

La energía del sistema electrónico bajo la aproximación de Hartree-Fock se puede reducir si los electrones con espines opuestos también están espacialmente separados, esto ocasiona que la diferencia entre energía calculada con la aproximación de Hartree-Fock y la energía de un sistema multielectrónico corresponda a la energía de correlación [30].

Se debe obtener ahora una buena aproximación en términos de intercambio y correlación, para esto a continuación se describen las aproximaciones LDA y GGA.

2.6.1 Aproximación local de densidad y aproximación de gradiente generalizado: LDA y GGA.

Debido a que las propiedades de los enlaces químicos no pueden ser predichas de forma exacta con el modelo de gas electrónico, se desarrolló la aproximación local de la densidad (LDA).

Fue la primera aproximación formulada para los efectos de correlación electrónica en DFT, propuesto por Kohn-Sham [26]:

$$E_{xc}^{LSDA} = \int d\vec{r}_1 \rho(\vec{r}_1) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}_1)) \quad (2.12)$$

En esta aproximación se plantea que la energía de intercambio-correlación por partícula del sistema real $\epsilon_{xc} \vec{r}_i$ se aproxima localmente por la de un sistema homogéneo de electrones interactuantes (distribución espacial de la densidad de carga electrónica del sólido varía suavemente), con la misma densidad local $\rho(\vec{r}_i)$ que el sistema real en el punto \vec{r}_i , $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}_i))$.

Los resultados obtenidos a partir de LDA son bastante correctos a pesar del carácter de aproximación. Sin embargo entre sus mayores problemas debe mencionarse la sobre estimación de las energías de enlace entre los átomos del sólido, que produce parámetros de celda inferiores a los experimentales (alrededor de un 5%) [27,31].

Con la incorporación de términos que tengan en cuenta que la densidad del medio no es homogénea se logró mejorar los resultados arrojados por la LDA. Esto es lo que hacen las diferentes formas de la aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA), en las que se introduce dependencia de la energía de canje y correlación con la densidad y su gradiente. Esta aproximación fue ideada por Perdew, Burke y Ernzerhof (parametrización-PBE) [32], quienes consideraron que la energía de intercambio y correlación, no es sólo un funcional de la densidad en un punto, sino también de la variación de esta alrededor de ese punto, es decir, de la magnitud del gradiente de la densidad.

En este sentido, las correcciones del gradiente constituyen un acercamiento semi-local, donde el funcional de intercambio y correlación puede expresarse como sigue:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, |\nabla\rho|] = \int \rho(\vec{r}) F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.13)$$

Actualmente existen diferentes parametrizaciones para GGA, algunas de los funcionales $F_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ más empleados son los propuestos por [33]: Perdew y Wang (PW86), Becke y Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew y Wang (PW91) o por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Este último funcional es uno de los implementados en el presente trabajo, debido a que proporciona buenos resultados para el cálculo de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de semiconductores con metales de transición.

En general, la aproximación GGA tiene tendencia a subestimar el enlace, esto significa un aumento de los parámetros de celda de un orden similar a la disminución de la LDA, otras propiedades de determinados sólidos pueden aparecer mejor descritas empleando GGA al compararla con LDA, sin embargo al trabajar en un sistema distinto puede ocurrir lo contrario [31]. Por ende suelen realizarse cálculos con ambos métodos para determinar cuál arroja los mejores resultados ante la investigación de las propiedades de un nuevo material.

Con el desarrollo de la DFT se han formulado diferentes métodos para definir las bases con objetivo de expandir las funciones de onda de las partículas (funciones de Kohn-Sham), uno de los más ampliamente utilizados es el método de Ondas Planas (PW) y el pseudopotencial.

2.7 Método de ondas planas (PW) y pseudopotenciales.

2.7.1 Método de ondas planas

El Teorema de Bloch [34], establece que la función de onda electrónica para un sistema periódico puede escribirse como una expansión en una base de ondas planas de términos discretos [35], que resulta ser el producto de la parte periódica de la red con la parte ondulatoria, es decir:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) (e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}) \quad (2.14)$$

Para expandir la función de onda electrónica se necesita un número infinito de ondas planas (2.14). Sin embargo, en el cálculo computacional se debe establecer una selección de ondas planas. Los coeficientes $c_{n,\vec{k}}(\vec{G})$ son más importantes para ondas planas (PW) con energías

cinéticas bajas $E^{PW} = \left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2$, que para energías cinéticas altas. Así se establece una energía de corte (cut-off energy) obteniendo una base de ondas planas finitas:

$$\left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}^{PW} \quad (2.15)$$

Al aumentar el valor del parámetro de corte se controla y mejora de forma sistemática el número de ondas planas que se emplean en la expansión.

Con la ecuación (2.14), la ecuación de Kohn-Sham en el espacio recíproco toma la forma:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{n,\vec{k}}(\vec{G}') = \epsilon_n c_{n,\vec{k}}(\vec{G}) \quad (2.16)$$

Donde los potenciales se expresan como sus transformadas de Fourier y la energía cinética resulta ser diagonal, de esta manera se trata ahora con un conjunto de ecuaciones lineales (en lugar de ecuaciones diferenciales) y las integrales de volumen se reemplazan por sumas sobre los vectores de la red recíproca. Una vez conocidas las componentes de Fourier de la densidad electrónica en el espacio recíproco, $n(\vec{G})$ puede calcularse el potencial de Hartree. Para el potencial de intercambio y correlación que es función de la densidad en el espacio real, se calcula $n(\vec{r})$ en una red de puntos en la celda unitaria mediante una transformada rápida de Fourier (Fast Fourier Transform, FTT) de $n(\vec{G})$; posteriormente el potencial de intercambio y correlación se evalúa en dichos puntos y se vuelven a transformar al espacio recíproco $V_{xc}(\vec{G})$. Para calcular la densidad electrónica la ecuación (2.16) debe resolverse para un gran número de vectores \vec{k} lo cual es un problema costoso de realizar. Sin embargo, este cálculo se puede aproximar de forma correcta realizándolo en unos pocos puntos especiales distribuidos en la Zona de Brillouin, que pueden obtenerse utilizando la teoría de grupos. Para esto se requiere

otro parámetro de corte que debe seleccionarse de forma conveniente denominado el número de k-points.

La ecuación (2.16) se resuelve diagonalizando la matriz del Hamiltoniano cuyos elementos vienen dados por los términos dentro de los corchetes. Para sistemas reales, el problema se vuelve intratable dado que el tamaño de la matriz viene dado por la energía de corte $\left(\frac{1}{2}\right) |\vec{k} + \vec{G}_{cut}|^2$, lo cual genera cálculos muy grandes para la obtención de la energía total, por ello, se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales que se describe a continuación.

2.7.2 Aproximación del pseudopotencial

Para representar con una base de ondas planas las funciones de onda de los electrones en las proximidades del núcleo se necesitarían un gran número de ondas planas para lograr reproducir de forma adecuada las rápidas oscilaciones que presentan las funciones de onda en esa región. Por ende, se acude a la aproximación del pseudopotencial para simplificar los cálculos de energía total.

Las propiedades del sólido dependen, principalmente de los enlaces. Los átomos de un sólido están compuestos por:

1. Los electrones de valencia, correspondientes a las capas externas semillenas de los átomos son responsables de casi todas las propiedades químicas, ópticas, y estructurales del material. La densidad de carga de los electrones de valencia del átomo varía considerablemente, según este aislado o en su estado fundamental.
2. El core conformado por el núcleo y los electrones internos fuertemente ligados a él, correspondientes a las primeras capas completamente llenas, son orbitales más

profundos y cercanos al núcleo. Tienen una interacción con los átomos vecinos prácticamente nula, y pueden por tanto no considerarse explícitamente, manteniéndolos “congelados” (frozen-core approximation) con el núcleo atómico. El requerimiento de que las funciones de onda de valencia sean ortogonales a los estados de core desaparece cuando se eliminan estos estados, así las formas adoptadas por estas funciones de onda constituyen una forma más suave, sin nodos [33].

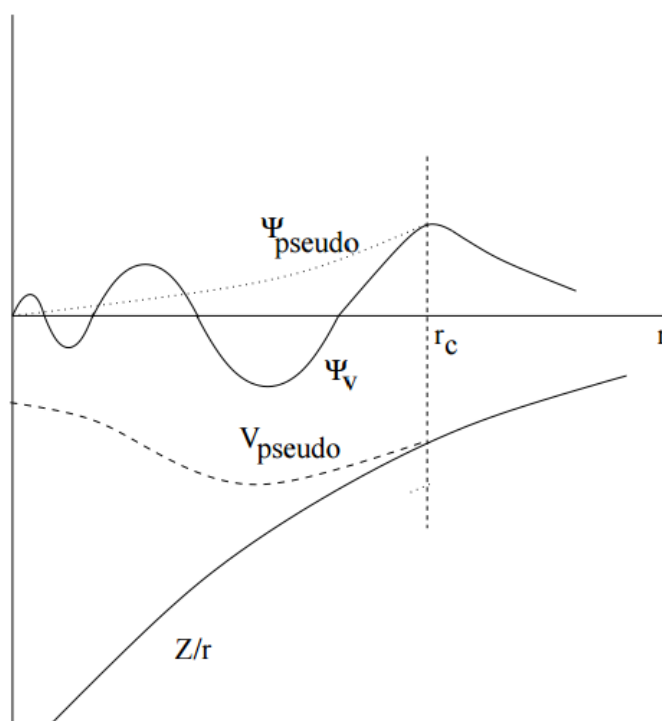


Fig. 2.1: Ilustración esquemática de los potenciales de un electrón (línea continua) y de un pseudoelectrón (línea discontinua) y de sus correspondientes funciones de onda.

En la figura 2.1, se ilustran los Pseudopotenciales de un electrón. En la gráfica se observa la función de onda ψ_v que oscila rápidamente cerca al core a causa de un potencial iónico fuerte en esa región. Igualmente se observa la función que representa al Pseudopotencial ψ_{pseudo} , y que reemplaza la función de onda ψ_v . Se puede observar que la pseudofunción es idéntica a la

función de onda electrónica fuera del radio del core r_c . Igual situación muestran el potencial real y el pseudopotencial. Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden resolverse una vez se escoge una aproximación para el potencial de intercambio y correlación y una base adecuada en la cual se puedan expandir las funciones de una partícula.

Considerando el átomo con simetría esférica, el problema se resuelve empleando las ecuaciones de Kohn-Sham para obtener la parte radial $u_{nl}^{AE}(\vec{r})$ de las funciones de onda:

$$\Psi_{nlm}^{AE}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi) u_{nl}^{AE}(r)/r \quad (2.17)$$

Donde Y_{lm} son los armónicos esféricos:

$$\left\{ -\frac{d^2}{2m dr^2} + \frac{l(l+1)}{2mr^2} + v[n^{AE}] - \epsilon_{nl}^{AE} \right\} u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}^{AE}; r) = 0 \quad (2.18)$$

$$\text{Con: } n^{AE}(\vec{r}) = \sum_{nl} f_{nl} |\Psi_{nl}^{AE}(\vec{r})|^2$$

Los términos de intercambio y correlación Hartree, y el potencial de interacción núcleo-electrón con el número atómico Z correspondiente están contenidos en el potencial $v[n^{AE}]$. Las funciones de onda de todos los electrones del átomo (funciones *all-electron*) se obtienen al solucionar estas ecuaciones [36]. Las funciones *all-electron* se transforman para obtener las pseudofunciones suaves que cumplen con las siguientes condiciones:

- i) $\epsilon_l^{ps} = \epsilon_{nl}^{AE}$
- ii) $u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r) = u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}; r)$
- iii) $\int_0^{r_l^\epsilon} |u_l^{ps}(\epsilon_l^{ps}; r)|^2 dr = \int_0^{r_l^\epsilon} |u_{nl}^{AE}(\epsilon_{nl}; r)|^2 dr$

Las tres condiciones anteriores representan: igualdad de los autovalores de la pseudofunción y la función all-electron para todos los momentos angulares l , igualdad de la parte radial de la pseudofunción de onda y de la función all-electron a partir de un cierto radio de corte r_l^c e igualdad de la norma (o la carga) de la pseudofunción de onda y la función all-electron respectivamente. En adición a esto, la pseudofunción de onda debe ser carente de nodos.

Asignando una forma funcional a u_l^{ps} que cumpla con las condiciones anteriores, el pseudopotencial atómico de interacción core-valencia se obtiene invirtiendo la ecuación (2.18) y haciendo la sustitución $v[n^{AE}] \rightarrow v_l^{ps,scr}$

$$v[n^{AE}] \rightarrow v_l^{ps,scr} = \epsilon_l^{ps} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2u_l^{ps}} \frac{d^2 u_l^{ps}}{dr^2} \quad (2.19)$$

Al igual que las pseudofunciones son iguales a las funciones all-electron en el exterior de la esfera de corte, el pseudopotencial así definido será igual al potencial all-electron para $r > r_l^c$. Sin embargo, este pseudopotencial *contiene información* de los electrones de valencia del átomo aislado por lo cual no será válido para representar el átomo en el sólido.

Se deben entonces restar las contribuciones de las pseudofunciones de valencia atómica como sigue:

$$v_l^{ps} = v_l^{ps,scr} - v_h[n^{ps}] - v_{xc}[n^{ps}] \quad (2.20)$$

Siendo la densidad de carga n^{ps} la correspondiente a las pseudofunciones de valencia del átomo.

El método de ondas planas y la aproximación de pseudopotencial se destacan hoy como herramientas muy importantes y eficaces para el estudio de diversos sistemas y materiales

logrando reducir y simplificar los cálculos. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los semiconductores tipo III-V cuyas características principales se describen a continuación

2.8 Semiconductores tipo III-V

Durante las últimas décadas ha sido creciente el interés de investigación hacia los semiconductores pertenecientes a los grupos III-V por su prometedor potencial para promover nuevas tecnologías. Sin embargo, debido a la transferencia de carga electrónica del grupo III al átomo del grupo V, la naturaleza de la unión entre átomos de estos grupos se convierte en parcialmente iónica [37]. Pese a que los compuestos III-V como: GaAs, InP, GaSb, no contienen elementos alcalinos o halógenos, la manera en la que cristalizan exhibe propiedades de cristal iónico. La ionicidad de este tipo de compuesto genera que las interacciones coulombianas entre los iones aumenten, afectando significativamente las propiedades semiconductoras del material como la brecha fundamental de energía (E_g) en la estructura de bandas electrónicas del mismo.

Elementos puros como el Si o el Ge poseen cuatro electrones de valencia que son aportados en el enlace cuya naturaleza covalente puede ser evidenciada en cierta medida en la estructura tipo diamante en la que cristalizan estos elementos. Sin embargo, compuestos como InP, GaSb y GaAs cristalizan en la estructura tipo zincblenda, que es muy similar a la estructura diamante de los elementos Si, Ge y C. La cristalización de los compuestos III-V en este tipo de estructura alude a la formación de enlaces covalentes, no obstante es importante mencionar que este tipo de compuestos no tienen cuatro electrones de valencia por átomo, sino tres, esta imposibilidad de realizar un intercambio recíproco en los enlaces, indica que en la totalidad de los casos no se tienen enlaces de naturaleza covalente, lo que hace que en los orbitales híbridos sp^3 se de una

transferencia de carga electrónica del elemento del grupo V al elemento del grupo III generando como consecuencia que el tipo de unión sea un enlace parcialmente iónico [38].

En este tipo de materiales III-V se cumplen los siguientes criterios:

- i) La temperatura de transición ferromagnética podría exceder la temperatura ambiente.
- ii) los portadores de carga deben responder firmemente a los cambios en el estado magnético ordenado.
- iii) El material debe conservar características fundamentales de semiconductores, incluyendo la sensibilidad al dopaje, los campos eléctricos y la sensibilidad a la luz.

Por otro lado semiconductores como III-Mn-V parecen prometedores en la producción de aleaciones ferromagnéticas; Esto ha generado gran interés por las aplicaciones en tecnologías espintrónicas porque exhiben una interesante combinación de propiedades magnéticas y semiconductoras. Los requisitos importantes para su uso en electrónica son la compatibilidad eléctrica y tecnológica con la nano-heteroestructura básica y una temperatura de Curie (T_C) suficientemente alta. Los semiconductores magnéticos diluidos (DMS), que a menudo son compuestos III-dopante-V, están profundamente dopados con una impureza magnética-normalmente Mn hasta 5-10 at.%. Estos compuestos han sido estudiados para inyectores de spin en dispositivos espintrónicos [39].

2.9 Semiconductores magnéticos diluidos (DMS)

A los semiconductores no magnéticos como el GaSb que se les induce un comportamiento ferromagnético al reemplazar varios de sus cationes por algún ion magnético (i.e. metales de

transición) se les denomina semiconductores magnéticos diluidos. En estos compuestos, el carácter magnético proviene de que sus niveles externos d (metales de transición) o f (tierras raras) contienen electrones desapareados, respectivamente [39]. De esta manera las propiedades ferromagnéticas y semiconductoras coexisten en este tipo de materiales, los materiales semiconductores se pueden clasificar en tres categorías:

Materiales semiconductores convencionales: Estos materiales se comportan como aislantes a bajas temperaturas pero a temperaturas más altas se comportan como conductores. La razón de esto es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, debido que al añadir energía elevando la temperatura son capaces de abandonar el átomo para circular por la red atómica del material [40].

Semiconductores magnéticos: Se trata de materiales en los que las propiedades magnéticas y de transporte están acopladas, de manera que el estado de imanación del material modifique las propiedades de transporte. Dicho acoplo es posible ya que la partícula responsable de la conducción eléctrica, el electrón, tiene momento magnético de espín, por lo que el estado magnético del material en el que se encuentra puede modificar sus propiedades de conducción.

Semiconductores magnéticos diluidos (DMS): En estos materiales hay una sustitución parcial de algunos constituyentes no magnéticos del semiconductor por iones magnéticos. En estos materiales la interacción entre los momentos magnéticos localizados de los iones magnéticos y los electrones de conducción o de valencia resulta en una inusual combinación de propiedades ópticas, magnéticas y electrónicas [41].

En la figura 2.2 se ilustran las tres categorías en las que se clasifican los semiconductores.

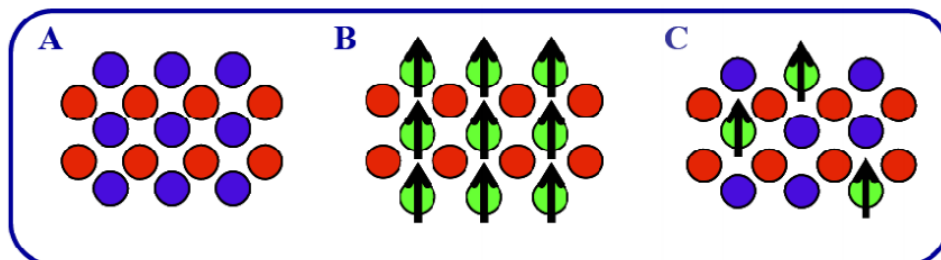


Fig. 2.2: a) Semiconductores convencionales, b) semiconductores magnéticos, c) DMS. (Las flechas indican los átomos magnéticos).

Al dopar los semiconductores existen interacciones de intercambio entre el ion y el semiconductor. Heisenberg [42] clasificó estas interacciones como:

Interacciones de intercambio directo: Surge de la interacción directa entre los electrones de dos átomos magnéticos o iones vecinos. Este acoplamiento disminuye al aumentar la distancia de separación entre los iones. En general, este tipo de intercambio genera un ordenamiento ferromagnético, sin embargo, cuando los electrones se encuentran demasiado cerca, el principio de exclusión de Pauli requiere que los electrones posean espín opuesto. Esto da lugar a un alineamiento antiparalelo y por tanto a un intercambio antiferromagnético.

Debido a que este tipo de mecanismo de intercambio depende fundamentalmente de la superposición de los orbitales magnéticos, en los metales con capas $3d$ es fuerte debido a la forma de las nubes electrónicas que se generan [43]. Por otro lado si los átomos están separados significativamente, los electrones tienden a estar lejos el uno del otro minimizando el efecto de repulsión electrón-electrón. Esto genera una alineación paralela, causando un intercambio positivo y ferromagnetismo.

Interacciones de superintercambio: Esta interacción ocurre cuando dos átomos o iones magnéticos están separados por un átomo o ion no magnético (de capas cerradas) que usualmente tiene una configuración orbital p y están *muy alejados* como para estar conectados

por un intercambio directo. Las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson [44, 45] explican las principales características de las interacciones de superintercambio. Según estas reglas en un superintercambio de 90° la interacción es débilmente ferromagnética, mientras que en un superintercambio de 180° la interacción entre los iones es fuerte y antiferromagnética.

Interacciones de intercambio indirecto: Este acoplamiento ocurre a través de los electrones de conducción (el análogo metálico a la interacción de superintercambio), donde hay poca o ninguna superposición directa de las funciones de ondas con electrones no apareados. Suele observarse entre capas d y f parcialmente llenas. En la figura 2.3 se ilustran las interacciones anteriormente descritas.

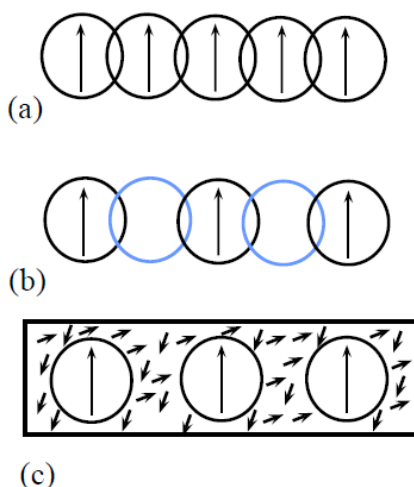


Fig. 2.3: (a) Ilustración de intercambio directo, en la que los iones magnéticos interactúan debido a que sus distribuciones electrónicas se superponen. (b) Interacción superintercambio, en el que los iones magnéticos interactúan con un ión no magnético al solaparse ambas distribuciones electrónicas. (c) Interacción de intercambio indirecto, el análogo metálico a la interacción de superintercambio [48].

Por otro lado Zener [47], a través de una revisión de la estructura cristalina y del magnetismo de los elementos de transición describe tres principios muy simples que parecen gobernar la interacción entre las capas d incompletas de los átomos vecinos.

El primer principio enuncia que, al menos en la cuarta columna (V, Cr, Mn), la correlación de spin entre los electrones en la capa d incompleta de un solo átomo es esencialmente la misma cuando el átomo forma parte de un sólido como cuando está aislado en el estado gaseoso.

En el átomo aislado, el estado de menor energía viene dado por esa configuración electrónica en la que la capa d incompleta tiene el mayor spin de electrones neto, es decir, en el que todos los electrones no emparejados tienen espines que apuntan en la misma dirección. Como ha demostrado Slater [48], la base física para esta regla del mayor spin de electrones netos es que los electrones con spin similar evitan automáticamente la proximidad. Según este primer principio la capa d incompleta de un átomo en un metal también tiene el mayor spin de electrones neto consistente con el número de electrones en el mismo.

El segundo principio determina que la integral de intercambio entre las capas d de átomos adyacentes tiene siempre el mismo signo que en la molécula H_2 . La interacción directa entre las capas d de los átomos adyacentes es, por tanto, de tal signo que tiende, en todas las circunstancias, a conducir a una configuración antiferromagnética de los espines de la capa d .

El tercer principio indica que el spin de una capa d incompleta está fuertemente acoplado al spin de los electrones de conducción. Este acoplamiento tiende a alinear los espines de las capas d incompletas de una manera ferromagnética. Sólo cuando este acoplamiento indirecto domina sobre el acoplamiento directo entre las capas d adyacentes, el ferromagnetismo es posible.

2.10 Acoplamiento de intercambio $sp-d$ en GaSbMn:

Son los electrones de la banda de valencia y los electrones de la capa $3d$ de las impurezas magnéticas ($p-d$ Exchange interaction) los responsables de las interacciones de intercambio, al igual que la interacción de intercambio entre la banda de conducción y las capas d de las impurezas magnéticas ($s-d$ Exchange Interaction).

El efecto del acoplamiento entre los electrones en estas interacciones se evidencia en el incremento o disminución de las energías de enlace [49]. Esto conduce a una redistribución de los electrones entre las dos sub-bandas. Tal redistribución genera que las energías de enlace se alteren. La interacción de intercambio entre el spin total de un átomo magnético \vec{S} en el sitio i y el spin \vec{s} del portador de la carga tiene como consecuencia el acoplamiento entre las propiedades de transporte y magnéticas en DMSs. Esta interacción puede ser descrita por el modelo de acoplamiento de intercambio de Heisenberg:

$$H_{ext} = -J_{pd} \sum_i \vec{s} \cdot \vec{S}_i \quad (2.21)$$

Donde J_{pd} es el parámetro de acoplamiento de intercambio y/o integral de canje de la interacción entre el espín de los electrones de la banda de conducción que se forma a partir de orbitales p del semiconductor y los momentos magnéticos localizados del orbital d de la impureza magnética. El acoplamiento J_{pd} en principio, sería ferromagnético ($J_{pd} < 0$), pero la interacción efectiva entre los momentos locales del Mn mediada por los huecos siempre es ferromagnético para este tipo de materiales. La interacción (uno a uno) produce un desdoblamiento espín de los niveles de energía de los portadores de carga es decir se forman bandas de espín arriba y espín abajo. La diferencia de energía entre las sub-bandas de espín-polarizadas, denominada parámetro de desdoblamiento de banda está dada por:

$$\Delta = x J_{pd} \langle S^z \rangle \quad (2.22)$$

Donde x es la fracción molar de los iones de Mn y $\langle S^z \rangle$ es el promedio de polarización de espín de los iones magnéticos. El parámetro de desdoblamiento de banda Δ es uno de los parámetros de modelo más importantes de los nuevos dispositivos espintrónicos.

La interacción (uno a uno) produce además dispersión de los portadores de carga adicionales debido a las grandes fluctuaciones de espín en los subsistemas magnéticos [50, 51].

2.11 Generalidades del GaSb

Algunos de los semiconductores compuestos binarios más importantes están basados en los elementos de las columnas III y V de la tabla periódica. El GaAs, es uno de los semiconductores más utilizados en la construcción de dispositivos, ya que, es uno de los materiales más estudiados y se conocen sus propiedades electrónicas. Sin embargo, el compuesto GaSb ha sido escasamente analizado en comparación con otros compuestos de III-V, como: GaAs, InSb, InP, GaP, entre otros. Las investigaciones de las últimas décadas se han dedicado principalmente a comprender la naturaleza y el origen de los aceptores residuales, que son los factores limitantes tanto para los estudios fundamentales como para las aplicaciones de dispositivos. Se ha encontrado que los aceptores residuales con una concentración de $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ están relacionados con vacantes de Galio (V_{Ga}) y átomos de Galio en el sitio de antimonio (Ga_{Sb}). Estudios sobre capas epitaxiales de GaSb crecido por epitaxia en fase líquida [52], y epitaxia de haz molecular (MBE) con exceso de antimonio [53] han mostrado la posibilidad de reducir sustancialmente el nivel de aceptores naturales y aumentar la movilidad de los huecos. Esto estimuló el interés renovado en el crecimiento de cristales de GaSb con los aceptores residuales reducidos.

En la actualidad, la tecnología GaSb está iniciando y debe realizarse un progreso significativo tanto en materiales y aspectos de procesamiento antes de que pueda ser empleado para aplicaciones de dispositivos. Por ello, para el desarrollo de esta investigación se tuvieron en cuenta algunas de las propiedades físicas del compuesto GaSb presentes en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Propiedades físicas del GaSb (Compilado de [54]).

Propiedades físicas del GaSb	
Propiedades estructurales	
Grupo espacial	F-43m
Número de grupo	216
Estructura de red	FCC
Constante de red (Å)	6.0959
Propiedades materiales	
Densidad ($gm\ cm^{-3}$)	5.6137
Punto de fusión (K)	985
Temperatura de Debye (K)	266
Conductividad térmica a 300 K ($10^{-6}\ ^{\circ}C^{-1}$)	7.75
Propiedades electrónicas	
E_g a 300 K (eV)	0.725
Energía de desdoblamiento Espín-Órbita Δ_0 (eV)	0.80
Masa efectiva de electrones (En unidades de m_0)	0.0412
Masa de huecos pesados	0.28
Masa de huecos ligeros	0.05

2.12 Generalidades del Manganeso (Mn)

Experimentalmente el Mn existe en cuatro fases diferentes. A baja temperatura y baja presión corresponde la fase α [55]. Tiene una estructura cúbica compleja con 58 átomos por unidad de celda y un ordenamiento antiferromagnético no colineal. En $T = 1073$ K hay una transición a la fase β [56], con estructura cúbica con 20 átomos por unidad de celda, y un momento magnético pequeño. Entre $T = 1368$ K y $T = 1406$ K, se tiene la fase γ de temperatura alta con estructura FCC. Curiosamente, esta fase puede estabilizarse hasta la temperatura ambiente mediante la adición de una pequeña cantidad de impurezas [57]. Por debajo de la temperatura de Néel, alrededor de $T_N = 540$ K, la fase γ adquiere un estado base antiferromagnético acompañado de una distorsión tetragonal en la estructura FCC [58, 59]. Desde la temperatura $T = 1406$ K hasta la temperatura de fusión $T_M = 1517$ K se encuentra la fase δ , cuya estructura es BCC y posee un ordenamiento antiferromagnético [60, 61].

La figura 2.4 ilustra la estructura del Mn utilizada en este trabajo para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas del compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. De la figura se observa que la estructura es cubica centrada en el cuerpo (BCC), siendo los parámetros de red utilizados en esta investigación los siguientes: $a = b = c = 8.894$ Å, los cuales al ser comparados con los parámetros de red reportados experimentalmente $a = b = c = 8.574$ Å [62], reflejaron un error de $\sim 3.6\%$.

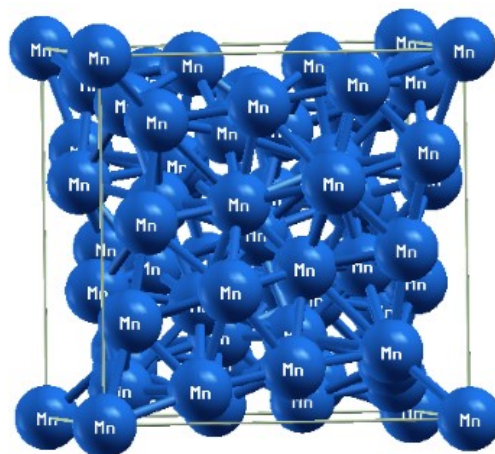


Fig. 2.4: Estructura cristalina del Mn para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, del compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$.

De manera general el manganeso (Mn) presenta las características físicas que se listan en la tabla 2.2. Las cuales se tuvieron en cuenta para la realización de esta investigación.

Tabla 2.2: Propiedades generales del Mn (Compilado de [63]).

Propiedades físicas del Mn	
Número atómico:	25
Grupo:	7
Periodo:	4
Configuración electrónica:	$1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$
Estados de oxidación:	16
Electronegatividad:	1.55
Radio atómico / pm:	136.7
Masa atómica relativa:	54.938 044(3)
Propiedades estructurales	
Estructura cristalina:	cúbica centrada en el cuerpo
Dimensiones de la celda unidad / pm:	$a=891.39$
Grupo espacial:	I43m

CAPÍTULO 3

ESTRUCTURAS CONSIDERADAS

En el presente capítulo se describen las estructuras consideradas para el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas, del compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$. Con el propósito de analizar las posibles modificaciones que sufren dichas propiedades al variar la concentración de Mn ($x = 0.062, 0.083, 0.125, 0.25$ y 0.50).

3.1 Celda cubica $1a \times 1a \times 1a$

El compuesto de Galio y Antimonio (GaSb) es una red de Bravais cúbica centrada en las caras, FCC por sus siglas en inglés (Face-centered cubic). La posición del sistema en estudio fue: (0, 0, 0) para los átomos de Galio y (0.25, 0.25, 0.25) para los átomos de Sb, con una constante de red $a = 6,082 \text{ \AA}$. La estructura recibe el nombre de zincblenda y se representa en la figura 3.1. El GaSb tiene un grupo de simetría específico $F\bar{4}3m$ (216), cuando se hace el dopaje de Mn, se rompe la simetría del cristal y en algunos casos se resuelven las ecuaciones sin operaciones de simetría (grupo P1), en otros casos no. Generando así variaciones en los grupos espaciales.

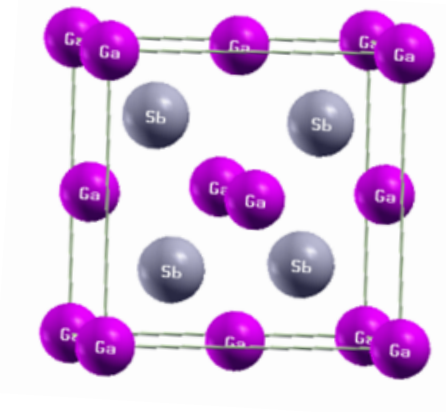


Fig 3.1: Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda.

En la figura 3.2 se presenta la estructura del $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ con $x = 0.5$, lo cual equivale al 50% de Manganese. Al realizar la sustitución de 2 átomos de Ga por 2 átomos de Mn.

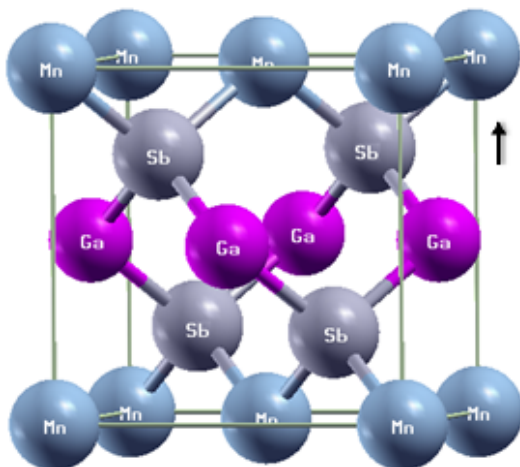


Fig. 3.2: Compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 2 átomos de Ga por 2 átomos de Mn lo cual representa un dopaje de 50% de Manganese. Grupo espacial: $P\bar{4}m2$.

La estructura del $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ con $x = 0.5$ se muestra en la figura 3.3, lo cual representó una sustitución de 2 átomos de Sb por 2 átomos de Mn equivalente a 50% de Manganese:

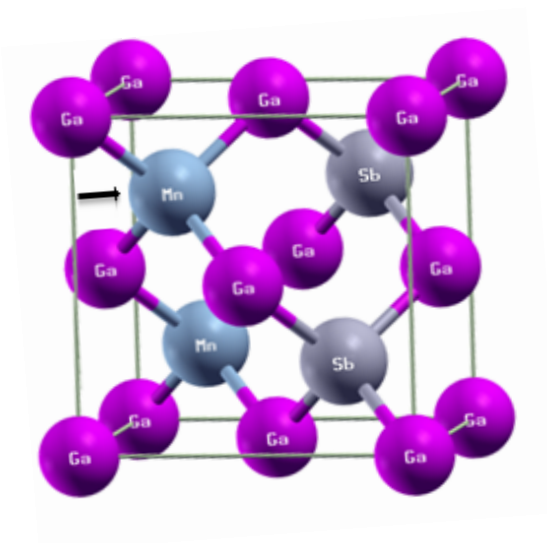


Fig. 3.3: Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con un dopaje de 50% de Manganese al realizar la sustitución de 2 átomos de Sb por 2 átomos de Mn. Grupo espacial: $P\bar{4}m2$.

En las figuras 3.4 y 3.5 se observa la estructura del $Mn_xGa_{1-x}Sb$ con $x = 0.25$ al realizar la sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn y 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn respectivamente, lo cual corresponde a un porcentaje de 25% de Manganese.

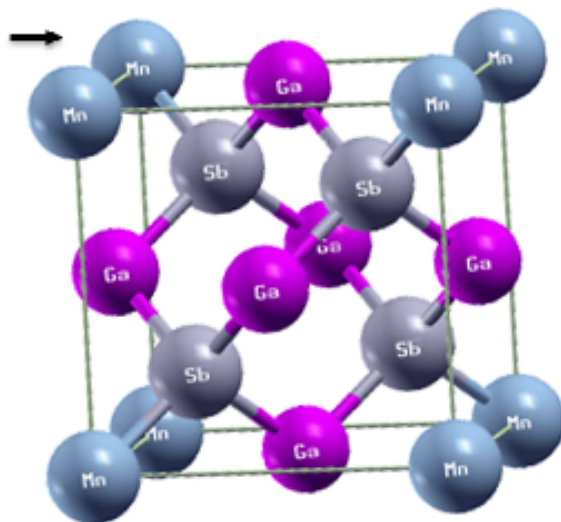


Fig. 3.4: Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn, equivalente a 25 % de Manganese. Grupo espacial: $P\bar{4}3m$.

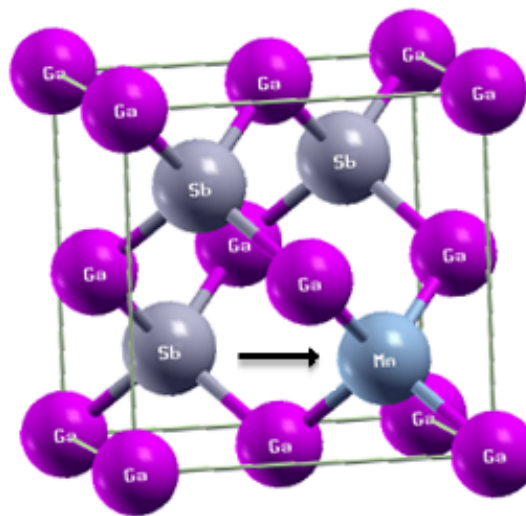


Fig. 3.5: Compuesto GaSb en la estructura cristalina zincblenda con una sustitución de 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn equivalente a 25 % de Manganese. Grupo espacial: $P\bar{4}3m$.

3.2 Modelo de Supercelda

Una alternativa para el estudio de las superficies de los sólidos es el modelo periódico de slab [95], el cual tiene dos dimensiones periódicas y se construye a partir de una celda unidad a la que se le añade un espacio vacío para asegurar la no interacción entre sus diferentes réplicas.

La celda unidad primitiva se define como la porción más simple de la estructura cristalina que al repetirse mediante traslación reproduce todo el cristal. Una supercelda es una celda unitaria generada mediante la repetición periódica de la celda primitiva, se compone por capas atómicas y un espacio vacío, esta configuración se repite infinitamente en las tres dimensiones. Estas capas atómicas cuando se repiten a lo largo del espacio vacío, los átomos de la celda no interaccionan directamente con las capas atómicas en la dirección normal de la siguiente celda en esa dirección, pero si interactúan con las réplicas en las otras dos direcciones [95, 96]. El modelo de supercelda permite estudiar sistemas no periódicos con condiciones de contorno periódicas en tres dimensiones [29, 95, 96]. Las condiciones de frontera periódicas se aplican a la supercelda de modo que ésta se reproduce a través del espacio, como se supone en la figura 3.6. y 3.7.

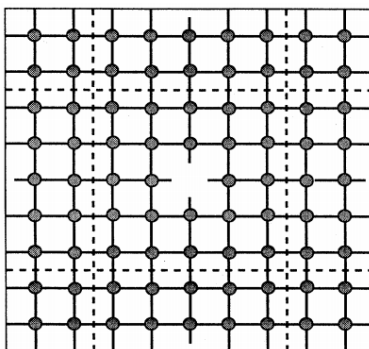


Fig. 3.6: Esquema de la geometría de supercelda para un punto de defecto en un sólido [29].

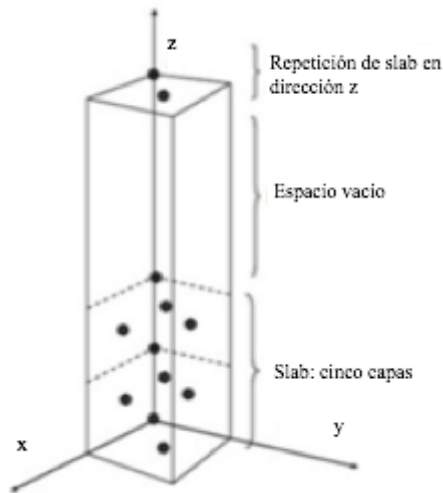


Fig. 3.7: Supercelda que define un material con una superficie utilizando el modelo slab en las tres direcciones [96].

Los parámetros claves que describen a un modelo de slab son 3:

1. El plano de corte.
2. El grosor (número de capas) del slab.
3. El grosor del “vacuum” (espacio vacío).
4. Las dimensiones laterales de la celda unitaria.

3.2.1 Supercelda $1a \times 1a \times 2a$

Para el análisis de las posibles modificaciones que sufren las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas del $Mn_xGa_{1-x}Sb$, la concentración del Mn empleada fue $x=0.125$, creándose así una estructura $1a \times 1a \times 2a$.

La supercelda $1a \times 1a \times 2a$ es tetragonal. Se creó tomando dos celdas cúbicas como la mostrada en la gráfica 3-1, superpuestas una sobre la otra, con $a = b \neq c$, y $c = 2a$.

En las figuras 3.8 y 3.9 se enseña el compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ con $x = 0.125$ con las sustituciones de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn y 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn respectivamente, siendo esto equivalente a 12.5 % de Manganese.

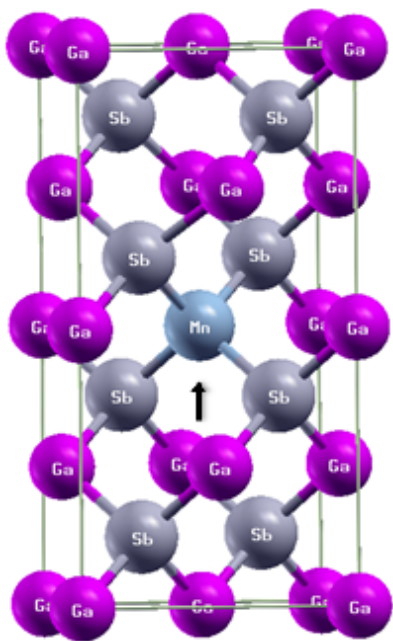


Fig. 3.8: Supercelda $1a \times 1a \times 2a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn, equivalente a 12.5 % de Manganese. Grupo espacial: P1.

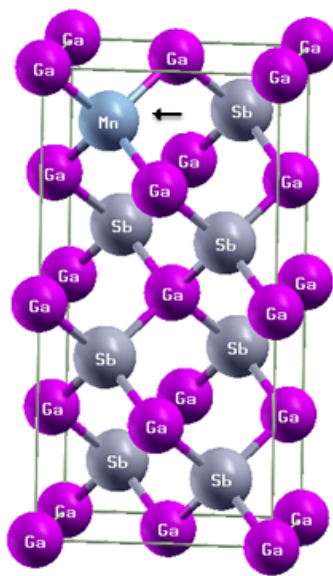


Fig. 3.9: Supercelda $1a \times 1a \times 2a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn, equivalente a 12.5 % de Manganese. Grupo espacial: P1.

3.2.2 Supercelda $2a \times 2a \times 1a$

En las figuras 3.10 y 3.11 se observa la supercelda $2a \times 2a \times 1a$ del compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ para una concentración de dopante $x = 0.062$, es decir 6.2% de Manganese. Se realizaron las sustituciones de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn y 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn respectivamente.

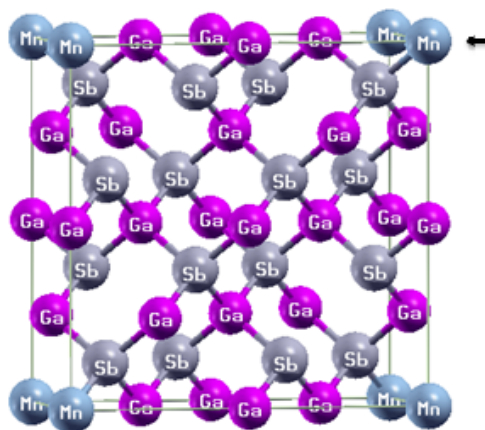


Fig. 3.10: Supercelda $2a \times 2a \times 1a$ del compuesto GaSb con una sustitución de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn, equivalente a 6.2% de Manganese. Grupo espacial: $P\bar{4}2m$.

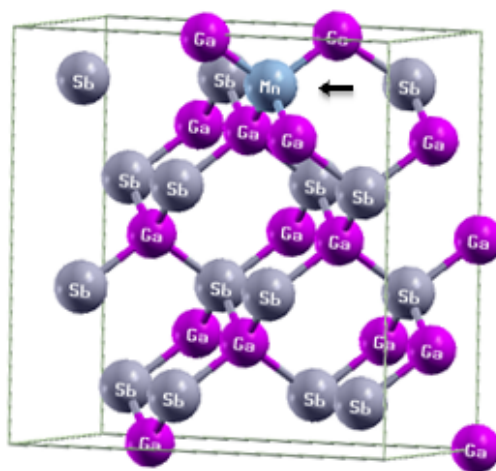


Fig. 3.11: Estructura $2a \times 2a \times 1a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn equivalente a 6.2% de Manganese. Grupo espacial: $P\bar{4}2m$.

3.2.3 Supercelda $1a \times 1a \times 3a$

La supercelda $1a \times 1a \times 3a$ del compuesto $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ con $x = 0.083$ equivalente a 8.3 % de Manganeso, se ilustra en las figuras 3.12 y 3.13. Se realizaron las sustituciones de 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn y 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn respectivamente.

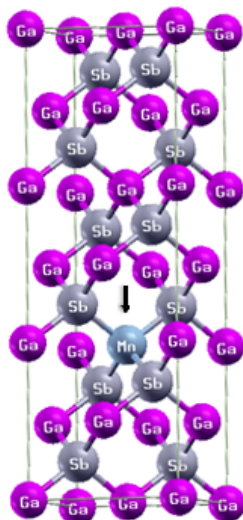


Fig. 3.12: Estructura $1a \times 1a \times 3a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Ga por 1 átomo de Mn en la red, equivalente a 8.3 % de Manganeso. Grupo espacial: $P\bar{4}2m$.

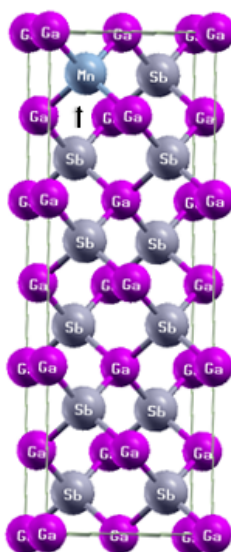


Fig. 3.13: Estructura $1a \times 1a \times 3a$ del compuesto GaSb sustituyendo 1 átomo de Sb por 1 átomo de Mn en la red, equivalente a 8.3 % de Manganeso. Grupo espacial: $P\bar{4}2m$.

CAPÍTULO 4

CONDICIONES PARA LOS CÁLCULOS COMPUTACIONALES

4.1 Proceso de cálculo mediante VASP

Viena ab initio simulation package, es un paquete complejo para realizar simulaciones de dinámica molecular cuántica (MD) ab-initio usando Pseudopotenciales o el método de ondas planas aumentadas. El enfoque implementado en VASP se basa en la aproximación de densidad local (temperatura finita) con la energía libre como cantidad variacional y una evaluación exacta del estado base electrónico.

El VASP usa un ciclo de autoconsistencia *tradicional* y *antiguo* para calcular el estado base electrónico. La combinación de este esquema con métodos numéricos eficientes conduce a un esquema eficiente, robusto y rápido para evaluar la solución autoconsistente de la funcionalidad de Kohn-Sham. VASP incluye un código de simetría completo que determina la simetría de configuraciones arbitrarias automáticamente. La integración de la energía de la estructura de la banda sobre la zona de Brillouin se realiza con métodos de smearing o tetrahedron [59].

En la figura 4.1 se ilustra un diagrama de flujo que muestra el proceso que debe llevarse a cabo para obtener la solución autoconsistente de las ecuaciones de Kohn-Sham.

Primero se construye el potencial iónico (V_{ext}), definiendo los números atómicos y las posiciones de los iones. Se selecciona la energía de corte para la base de ondas planas y se calcula una densidad electrónica inicial con la que se establecen los potenciales de Hartree y de

intercambio-correlación, para obtener una nueva densidad electrónica al resolver las ecuaciones de Kohn-Sham. Se comparan las densidades electrónicas inicial y final, si las densidades no son similares se repite el ciclo usando la densidad obtenida al solucionar las ecuaciones, si la solución es autoconsistente (la densidad electrónica no varía significativamente con respecto a la generada en el ciclo) el proceso termina computando la energía total.

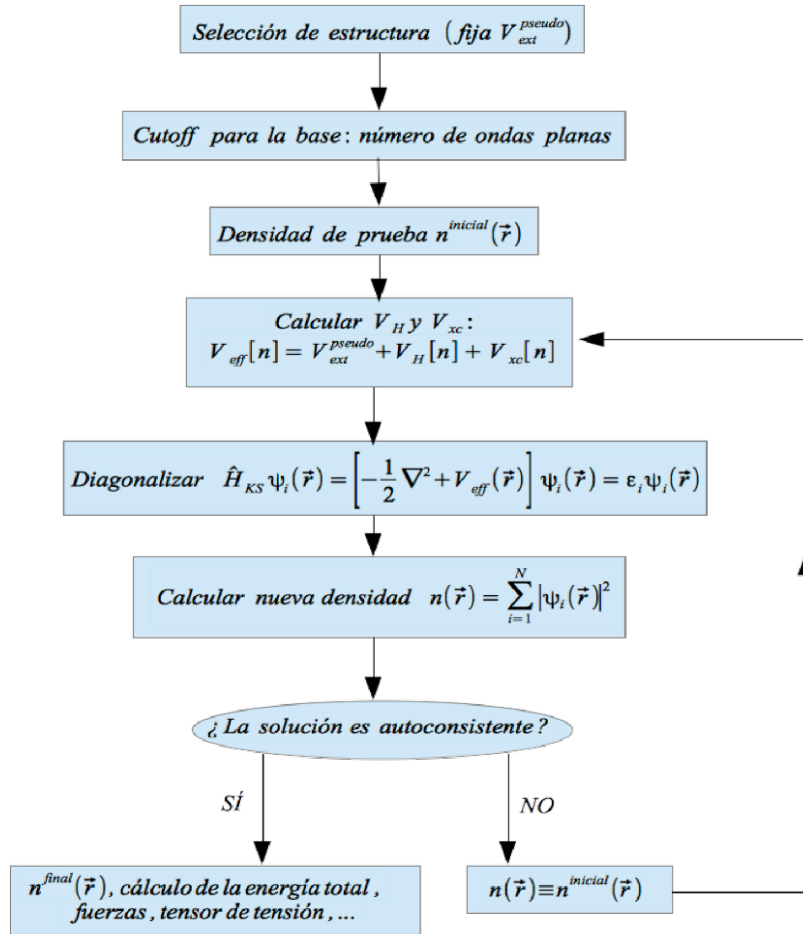


Fig. 4.1: Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total mediante DFT.

4.2 Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto GaSb

Se utilizó la teoría funcional de la densidad mediante el código computacional VASP (Vienna ab initio simulation package) para el estudio estructural y análisis electrónico del compuesto GaSb [64]. Los efectos del intercambio electrónico y la correlación se trataron usando los funcionales: Aproximación de densidad local (LDA) [65], Aproximación de gradiente generalizado (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [66], Perdew-Burke-Ernzerhof revisado para sólidos (PBEsol) [43], Perdew-Wang91 (PW91) [67], Perdew-Burke-Ernzerhof revisado (RPBE) [68], Armiento-Mattson 2005 (AM05) [69], y Aproximación de gradiente meta-generalizado (meta-GGA): Tao-Perdew-Stroverov-Scuseria (TPSS) [70], Tao-Perdew-Stroverov-Scuseria revisado (rTPSS) [71] y Becke-Johnson modificado (MBJ) [72], dentro de la DFT.

Los cálculos se realizaron usando valores optimizados de un punto k en una malla de $8 \times 8 \times 8$, centrado en el punto Γ de la zona irreducible de Brillouin (IBZ) y la energía de corte de las ondas planas se expandió hasta 800 eV para la realización de la estructura de bandas, cabe resaltar que este valor se obtuvo de un proceso de optimización.

Para el Pseudo-potencial de Galio y Antimonio (Sb), se consideraron los electrones de valencia en los estados: Ga (s^2p^1), Sb (s^2p^3). La posición del sistema en estudio fue: (0, 0, 0) para los átomos de Galio y (0.25, 0.25, 0.25) para los átomos de Sb, como se muestra en la fig. 3.1 (ver sección anterior). Para los cálculos de la densidad de estados se utilizó una malla de puntos k de $16 \times 16 \times 16$, y las bandas de energía de patrones altamente simétricos mediante el camino: L- Γ -X-U, K- Γ en la primera zona de Brillouin.

4.3 Estructura electrónica y magnetismo de GaSb dopado con Mn para aplicaciones espintrónicas: Un estudio DFT.

Se obtuvo la energía total y los cálculos de la estructura electrónica del semiconductor GaSb dopado con Mn, mediante el cálculo de polarización del spin de primer principio en el marco de la teoría funcional de densidad (DFT). Se utilizó el método proyector de ondas planas aumentadas (PAW) [73], tal como se implementó en el Paquete de simulación Ab initio de Viena (VASP) [74]. Los electrones Ga-3*d* y Mn-3*p* fueron considerados electrones de valencia. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) en la parametrización Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) para el funcional de intercambio y correlación [75].

La energía de corte cinética de los electrones se fijó a 500 eV. La integración de la zona de Brillouin se llevó a cabo utilizando Rejillas Monkhorst-Pack 10 x 10 x 10 por volumen de GaSb y superceldas de 10 x 10 x 10. Se logró la autoconsistencia, requiriendo que la convergencia de la energía total fuese menor que 5meV.

Se utilizaron superceldas 1a x 1a x 1a, 1a x 1a x 2a, 1a x 1a x 3a, y 2a x 2a x 1a, basadas en una celda unitaria convencional de zincblenda con constantes de red fijadas al valor optimizado de PBEsol por volumen GaSb.

En las superceldas se reemplazaron átomos de Ga (Sb) por átomos de Mn para representar concentraciones de: 50, 25, 12,5, 8,33 y 6,25 at. % de Mn. Sólo se hizo esta sustitución, y no se introdujo ningún otro desorden en el material.

Se evaluó la estabilidad relativa entre varios GaSb dopados con Mn, utilizando la energía de formación E_f dada por:

$$E_f = E_{\text{total}} - E_{\text{ref}} - \Delta n_{\text{Mn}} \mu_{\text{Mn}} - \Delta n_{\text{Ga}} \mu_{\text{Ga}} - \Delta n_{\text{Sb}} \mu_{\text{Sb}} \quad (4.3)$$

Donde E_{total} es la energía total de la configuración considerada, E_{ref} es la energía total de la configuración de referencia (en este caso el volumen de GaSb), μ_{Mn} es el potencial químico de los átomos de Mn (los potenciales químicos dependen de las condiciones experimentales bajo las cuales se crece el material). Δn_{Mn} Es el exceso o déficit de átomos de Mn con respecto a la referencia; definiciones similares se mantuvieron para Δn_{Ga} y Δn_{Sb} . Para determinar estas cantidades, se utilizó la relación:

$$\mu_{\text{GaSb(volumen)}} = \mu_{\text{Ga}} + \mu_{\text{Sb}} \quad (4.4)$$

Bajo la suposición de que Ga y Sb estaban en equilibrio con GaSb en volumen, donde $\mu_{\text{GaSb(volumen)}}$ es el potencial químico del GaSb en volumen.

En el rango termodinámicamente permitido del potencial químico de Ga, se tiene:

$$\mu_{\text{Ga(volumen)}} + H_{\text{f}}^{\text{GaSb}} \leq \mu_{\text{Ga(volumen)}} \quad (4.5)$$

Donde $\mu_{\text{Ga(volumen)}}$, es el potencial químico de Ga en la fase de volumen y $H_{\text{f}}^{\text{GaSb}}$ es la entalpia de formación de GaSb zincblenda. Se encontró que $H_{\text{f}}^{\text{GaSb}} = -0.24\text{eV}$, lo cual coincide con lo reportado por Buckeridge et al. [23].

Bajo condiciones de crecimiento ricas en Ga (Ricas en Sb) se tiene que:

$$\mu_{\text{Ga}} = \mu_{\text{Ga-vol}} \quad (\mu_{\text{Sb}} = \mu_{\text{Sb-vol}}) \quad (4.6)$$

Asumiendo esto como la energía de un átomo de Galio en volumen (Sb en volumen).

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Cálculo de primeros principios de las propiedades estructurales y electrónicas del GaSb

La estructura cristalina del compuesto GaSb se obtuvo como se presenta en la fig. 3.1; la estructura cristalina del GaSb es una estructura tipo GaAs (zincblenda), caracterizada por la posición del átomo de Ga en las esquinas de la celda y en el centro de cada una de las caras; mientras la posición de los átomos de Sb están dadas por las posiciones simétricas consideradas (0.25, 0.25, 0.25). Se calcularon los parámetros de red, el módulo de volumen y su derivada respecto a la presión del GaSb mediante diferentes funcionales, ajustando los datos con la energía total vs volumen por unidad de celda de la ecuación de estado de Murnaghan [76]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0} \frac{1}{B_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0 - 1} \quad (5.1)$$

Donde B_0 es el módulo de volumen (propiedad fundamental, ya que determina la dureza del cristal cúbico y juega un importante papel en el establecimiento del criterio de estabilidad). B_0' , su primera derivada, V_0 es el volumen de equilibrio, y E_0 es la energía de equilibrio de la estructura. La energía de cohesión de GaSb se determinó usando la ecuación 5.2:

$$E_{coh} = \frac{E_{vol} - N_{Ga} E_{Ga} - N_{Sb} E_{Sb}}{N_{GaSb}} \quad (5.2)$$

Donde E_{Ga} y E_{Sb} son las energías totales del Galio aislado y los átomos de antimonio (supercelda de 15 Å) respectivamente. N_{Ga} , N_{Sb} , N_{GaSb} , son los números de átomos de Galio y Antimonio dentro de la celda unidad y finalmente E_{vol} es la energía total del cristal de GaSb.

Los resultados obtenidos de la energía de cohesión (E_{coh}) vs volumen para los diversos funcionales estudiados: LDA, PBE, PBEsol, PW91, AM05, rPBE, TPSS y RTPSS se presentan en la fig. 5.1.

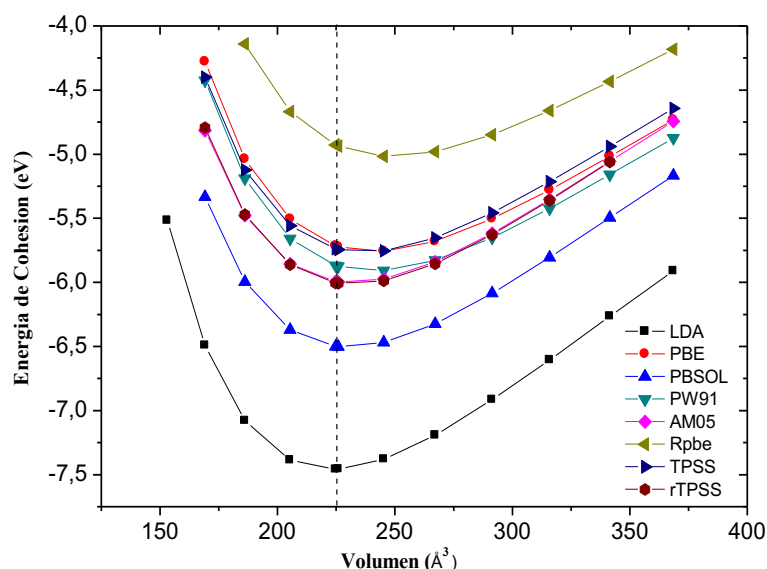


Fig 5.1: Energía de cohesión en función del volumen, calculada del compuesto GaSb mediante diferentes funcionales. Una línea vertical intermitente indica el volumen de equilibrio experimental.

En la Fig 5.1 se observó una variación de los valores mínimos de E_{coh} a través de los diferentes funcionales con un valor de alrededor de 5.00 eV para el funcional rPBE yéndose hacia 6.50 eV (funcional PBEsol) y alcanzando un mínimo para el funcional LDA (con un valor de 7.45 eV). Los correspondientes valores de porcentaje de error relativos para cada uno de los parámetros a , B_0 y E_{coh} se reportan en la tabla 5.1.

Tabla 5.1: Parámetros estructurales a , volumen V_0 con una molécula de GaSb, módulo de volumen B_0 y su derivada B'_0 , energía de cohesión E_{coh} , energía de bandgap E_{gap} , energía de estados de Ga-4s (up and down) y frecuencias de fonón en Γ -punto para el GaSb, calculados con diferentes funcionales.

	a (Å) Err (%)	$V_0(\text{\AA}^3)$ Err (%)	$B_0(\text{Gpa})$ Err (%)	B'_0 Err(%)	E_{coh} (eV) Err (%)	E_{gap} (eV) Err (%)	frecuencias in Γ (cm^{-1})
LDA	6.080 0.024	224.750 0.098	49.40 14.07	4.45	7.45 19.46	0.398 103.510	223.332
PBE	6.260 2.840	245.310 8.288	41.30 36.44	4.02	5.72 4.89	0.208 289.420	229.640
PBEsol	6.090 0.131	225.860 0.390	46.20 21.96	5.11	6.50 7.69	0.428 89.250	226.411
PW91	6.259 2.820	245.196 8.246	41.60 35.45	4.01	5.87 2.21	0.217 273.270	229.647
AM05	6.091 0.147	225.977 0.442	44.30 27.20	5.29	6.00 0.00	0.482 68.040	227.124
RPBE	6.260 2.84	245.314 8.290	38.60 45.98	4.60	4.93 21.70	0.236 243.220	232.604
TPSS	6.259 2.827	245.196 8.246	42.80 31.65	3.66	5.74 4.52	0.352 130.110	229.229
RTPSS	6.090 0.131	225.866 0.393	44.80 25.78	5.33	6.01 0.16	0.513 57.890	228.828
MBJ						1.015 20.190	

Valores teóricos reportados

	a (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (Gpa)	B'_0	E_{coh} (eV)	E_{gap} (eV)	Frecuencias en Γ (cm^{-1})
PP-LDA [21]	5.981	213.954	57	4.66		12.14	
FP-LDA [21]	6.053	221.774	54	4.26		1.85	
FP-GGA [21]	6.219	240.525	45	4.02		1.88	
HF [21]	6.212	239.714	63			3.53	
LMTO [21]					0.47	4.05	
PP-PW [21]					0.54	1.64	

Valores experimentales reportados

a (Å)	V_0 (Å ³)	B_0 (Gpa)	E_{coh} (eV)	E_{gap} (eV)	Frecuencias en Γ (cm^{-1})
6.082 [22]	224.977 [22]	56.35 [22]	6.00 [24]	0.81 [25]	222.7 - 230 (Γ TO) [77, 78] 232.6 - 237 (Γ LO) [77, 78]

El valor determinado usando LDA muestra una estabilidad energética más alta, lo cual es característico de este tipo de aproximación. Las variaciones encontradas para la predicción de la energía de la banda prohibida (E_{gap}) de los diversos funcionales se debe a las aproximaciones realizadas en la DFT, al final la energía de intercambio-correlación, subestima este valor. Este es un error conocido de DFT en compuestos semiconductores tipo II-IV y III-V en los cuales hay una tendencia sistemática al predecir la energía de la banda prohibida con respecto a los valores experimentales [79].

Los valores obtenidos para diferentes funcionales de intercambio-correlación se reportaron en la tabla 5.1. Los resultados experimentales y teóricos obtenidos por otros autores del compuesto GaSb en la literatura, también son reportados para cada uno de los casos. En la tabla 5.1 se pueden observar además, los valores de los parámetros estructurales (a , B_0) y de la energía de cohesión (E_{coh}), obtenidos usando ocho funcionales distintos: LDA, PBE, PBEsol, PW91, AM05, rPBE, TPSS y RTPSS. Los valores reportados concuerdan con los datos experimentales [80] y teóricos [81] reportados por otros autores. La tendencia general cuando se aproxima la densidad electrónica usando solamente los términos dependientes de la densidad local (LDA) sub-estiman el valor de los parámetros de red (un error de 0.024%) con respecto a los valores experimentales, resultando en una sobre-estimación del módulo de volumen de 49.40 GPa (error de 14.07%) y la energía de cohesión (error del 19.46%). En contraste a LDA, hubo funcionales que emplearon la densidad local y sus variaciones local-espaciales para la descripción del potencial de intercambio-correlación (aproximación GGA) lo cual corrigió la sub-estimación (sobre-estimación) de los parámetros de red (módulo de volumen y energía de cohesión). Sin embargo, se observó una considerable sobre-estimación de los parámetros estructurales del GaSb.

Al analizar los resultados obtenidos mediante diferentes funcionales, fue posible observar que el LDA y PBEsol permitieron el cálculo de los parámetros de red y el módulo de volumen en una forma más precisa. Mientras que para el cálculo de la energía de cohesión, el uso de los funcionales PBEsol y RTPSS fue más eficiente, porque sus valores están más cerca a los valores teóricos y experimentales reportados en la literatura (ver tabla 5.1) [81].

Los cálculos obtenidos para la energía de cohesión en esta investigación evidenciaron porcentajes de error significativos con respecto a los resultados experimentales como son: 19.46% (LDA), 4.89% (PBE), 7.69% (PBEsol), 2.21% (PW91), 0.00% (AM05), 21.70% (rPBE), 4.52% (TPSS), 0.16% (RTPSS).

De acuerdo a la variación de la rigidez del material con la presión, los valores calculados para la derivada del módulo del volumen B_0' coinciden con los reportados teóricamente en la literatura [81]. Sin embargo, no fue posible compararlos con ningún valor experimental porque no se han reportado valores hasta la fecha. La dispersión de los resultados de B_0' fue relativamente mínima, y en promedio, estuvo cercana a 4.52, lo cual es un valor típico de semiconductores tipo III-V.

En la tabla 5.1 también se mostraron los niveles de energía atómica (up and down) para los estados 4s del átomo de Galio (4s-Ga). Se observó que los niveles de energía 4s-Ga están muy cercanos y concuerdan con los resultados LDA: 9.153 eV y 8.804 eV up and down, respectivamente [82].

Con respecto a las propiedades electrónicas, las Fig. 5.2 - 5.8 muestran la estructura de banda electrónica y la densidad de estados total (DOS) para el GaSb, donde los parámetros de red

calculados fueron usados con cada funcional (LDA, PBE, PBEsol, PW91, AM05, rPBE, TPSS, y RTPSS). Las bandas de energía fueron calculadas a lo largo del camino:

$\Lambda - \Gamma - X - \Gamma, K - \Gamma$, en la primera zona Brillouin. En todos los casos, el nivel de Fermi corresponde al cero en la gráfica de estructura de bandas y densidad de estados (DOS).

En la estructura de bandas, logró observarse que la estructura de bandas es directa (ver fig. 5.2 - 5.8), esto significa que el máximo de la banda de valencia (VBM), y el mínimo de la banda de conducción (CBM) están localizados en el mismo punto-k (punto- Γ) con energías de: 0.398, 0.208, 0.428, 0.217, 0.482, 0.236, 0.352, 0.513, y 1.015 eV, para los funcionales: LDA, PBE, PBEsol, PW91, AM05, rPBE, TPSS, RTPSS y MBJ, respectivamente. Estos valores están resumidos en la tabla 5.1, con los respectivos porcentajes de error para cada funcional.

También se evidenció que la estructura de bandas y la densidad de estados son cualitativamente similares en la posición energética de los estados electrónicos. La banda prohibida dentro de las aproximaciones de los funcionales LDA y GGA son cercanas a cero. Lo citado indicaría que el material estudiado corresponde a un metal, lo cual contradice la situación con respecto a la naturaleza semiconductor del GaSb. Esto pudo atribuirse a que la falta de exactitud térmica del funcional de intercambio-correlación en las aproximaciones LDA y GGA, no permitió la determinación de la energía de la banda prohibida de forma exacta en este material semiconductor. Por otro lado, los funcionales tipo meta-GGA mejoraron los resultados teóricos en comparación con los valores calculados. Con esto, el comportamiento semiconductor de este compuesto pudo ser observado.

Además fue posible distinguir dos bandas electrónicas, la primera por debajo del nivel de Fermi (banda de valencia) y la segunda por encima del nivel de Fermi (Banda de Conducción).

También se determinó que los funcionales MBJ y RTPSS mostraron los porcentajes de error mas bajo cuando fueron comparados con los valores experimentales reportados en la literatura [81].

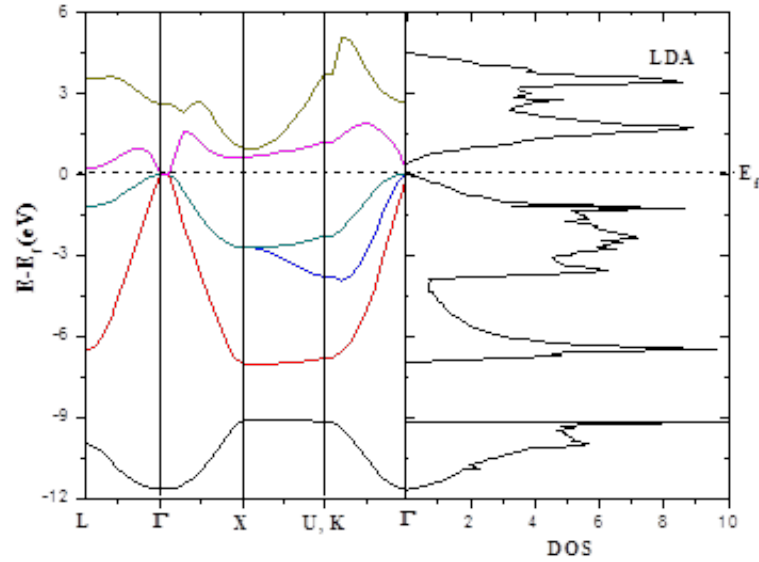


Fig 5.2: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional LDA. La línea horizontal intermitente indica el nivel de Fermi.

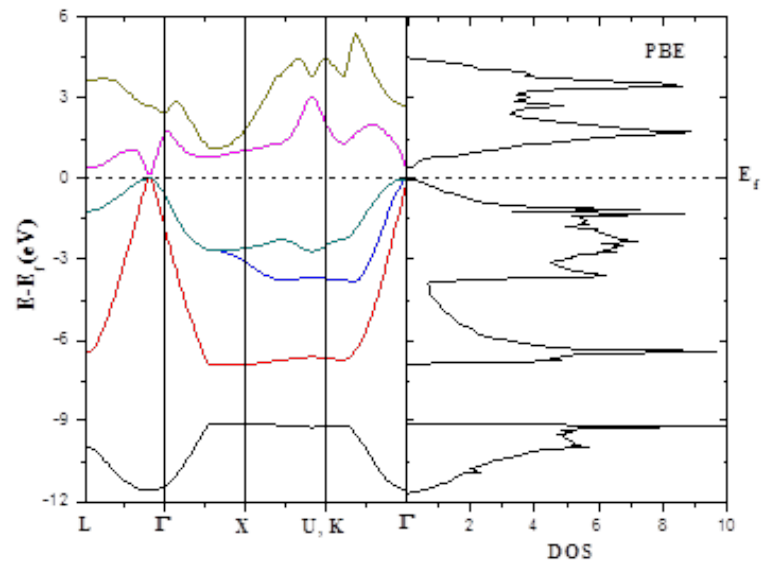


Fig 5.3: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional PBE.

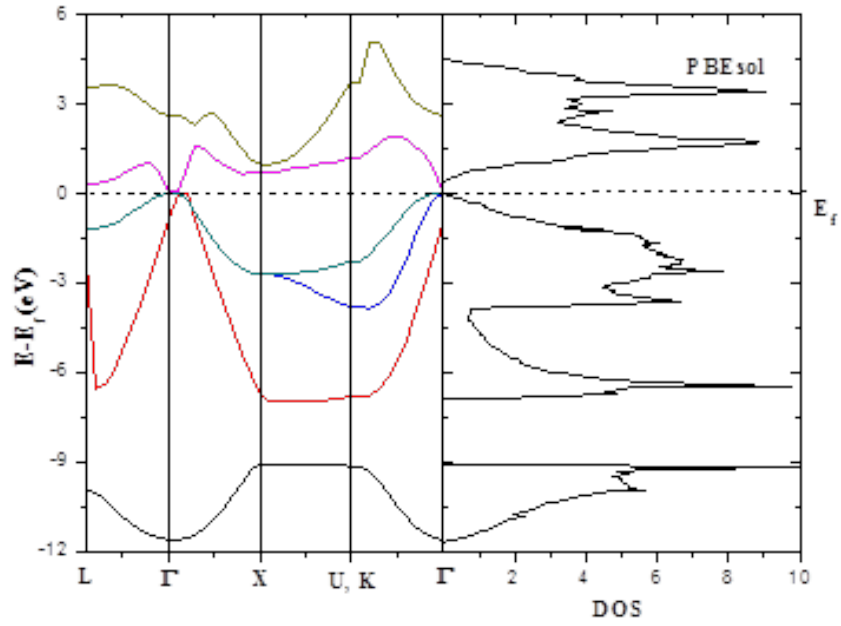


Fig 5.4: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional PBEsol.

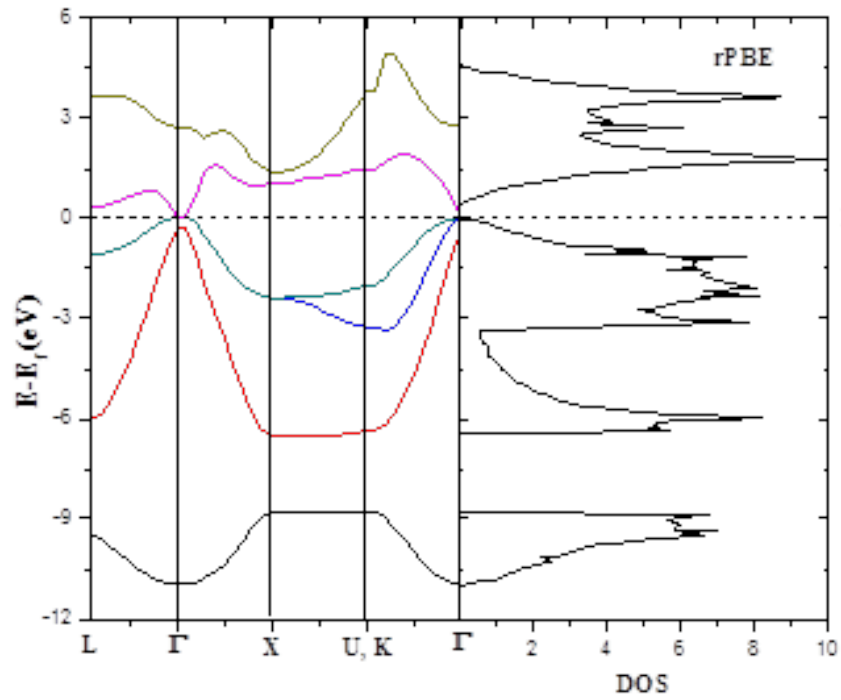


Fig 5.5: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional rPBE.

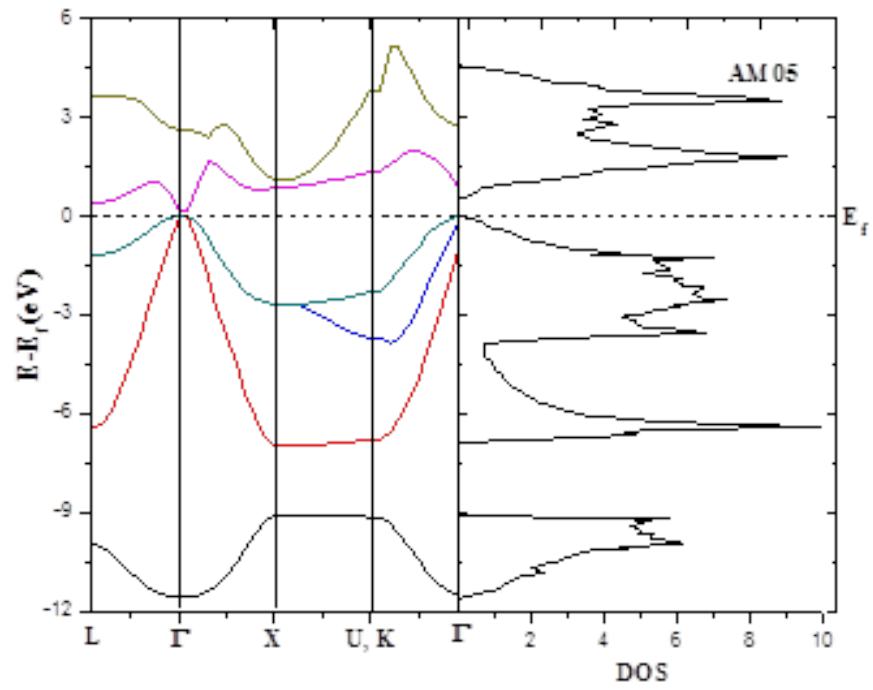


Fig 5.6: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional AM05.

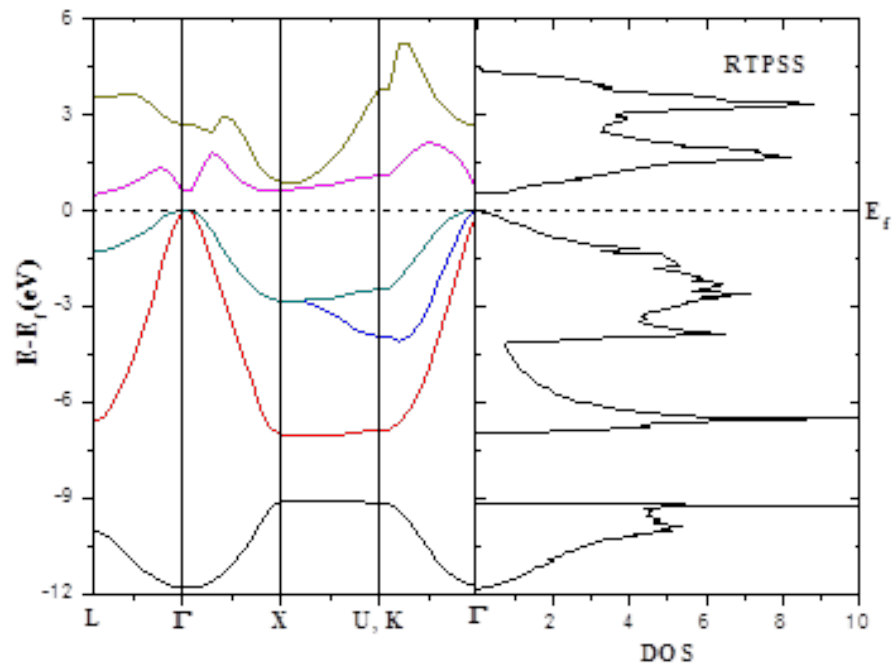


Fig 5.7: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb obtenidos usando el funcional RTPSS.

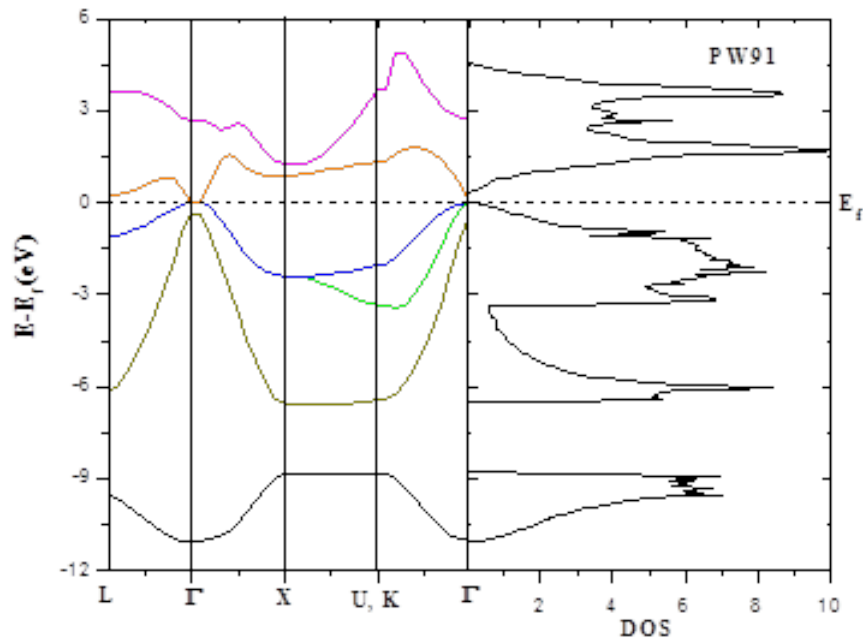


Fig 5.8: Estructura de bandas y densidad de estados del GaSb, obtenidos usando el funcional PW91.

Además, se notó la tendencia de las aproximaciones LDA y GGA a sub-estimar la energía de la banda prohibida del compuesto GaSb, como se ha observado en otros semiconductores tipo III-V.

En la tabla 5.1, también se reportaron los valores obtenidos para los fonones en el punto- Γ , los cuales están cerca de los valores reportados por McGlinn et al. [77] y Aoki et al. [78], por medios de Espectroscopia Raman. Los valores flutúan en un rango entre 222.7 y 230 cm^{-1} para TO y 232.6 y 237 cm^{-1} para LO. En este estudio no se pudo especificar a que tipo de fonón (longitudinales o transversales) pertenece el valor encontrado debido a las condiciones de cálculo establecidas; sin embargo, al comparar nuestros resultados y los valores reportados experimentalmente se logró establecer que el enfoque computacional utilizado para determinar las propiedades vibracionales del sistema fue óptimo, debido a que los valores encontrados no fueron tan distantes de los reportados experimentalmente.

5.2 Estructura electrónica y magnetismo de GaSb dopado con Mn para aplicaciones espintrónicas: Un estudio DFT.

El GaSb puro tiene una estructura de zincblenda con una constante de red $a = 6,082 \text{ \AA}$. Los resultados de PBEsol sobreestimaron esta cantidad en sólo 0.5%. Esta ligera subestimación de PBEsol de los parámetros de la red de GaSb también fue reportada previamente por Buckeridge et al. [23]. En la estructura de zincblenda, cada átomo de Ga está unido tetraédricamente a átomos de Sb a una distancia media de 2.647 \AA , y cada Sb, a su vez, está rodeado por cuatro átomos de Ga. Sin embargo, al incorporar un solo átomo de Mn en un sitio Ga (Mn_{Ga}) o en un sitio Sb (Mn_{Sb}), se forma GaSb en volumen, y se forma una distorsión local alrededor del átomo de impureza Mn. La distorsión local se calculó como el cambio porcentual, $\Delta d_{\text{Mn-NN}}$, de la distancia entre Mn y los átomos vecinos más cercanos (Sb o Ga) frente a la separación inicial de la capa d_0 (para el caso GaSb $d_0 = 2.647 \text{ \AA}$). Se observó que los átomos de Mn y Sb (Ga) se mueven más cerca uno del otro, formando un enlace Mn-Sb (Mn-Ga) con una longitud media de 2.647 \AA (2.533 \AA), en comparación con 2.647 \AA en defecto libre de GaSb. Una diferencia entre el radio iónico del dopante Mn^{+3} (0.47 \AA) y los átomos anfitriones de la red, Ga^{+3} (0.66 \AA), y Sb^{+3} (0.76 \AA), puede jugar un papel importante en la formación de distorsiones locales en la red. Los átomos de Ga (Sb) vecinos (ceranos) se relajan hacia adentro, y la magnitud de la distorsión se hace grande para la incorporación de Mn_{Sb} . Por otra parte, los átomos Sb vecinos responden a la sustitución de Ga por Mn (Mn_{Ga}) de una manera más suave, con una distorsión relativa alrededor del 1.06%. Esto indicó que la incorporación de Mn_{Ga} produce una tensión menor que Mn_{Sb} en el GaSb en volumen. También se determinaron las energías de formación de varios defectos (Mn) en el GaSb en el estado de carga neutra. Se sabe que la baja energía de formación de un dopante indica la posibilidad de incorporar el dopante en la red y viceversa.

Además, se presentó las energías de formación en condiciones de crecimiento ricas en Ga y Sb, que se refieren aproximadamente a las condiciones en las que se pueden preparar muestras. La energía de formación de dopante calculada usando la ecuación (4.3) para las condiciones ricas en Ga y rica en Sb se muestran en la tabla 5.2. En la cual se encontró que una impureza de átomos de Mn prefiere un sitio sustitucional de Ga (Mn_{Ga}) a un sitio sustitucional de Sb por cerca de 1.60 eV.

Tabla 5.2: distancias medias calculadas del vecino más cercano, d_{Mn-NN} , distorsiones locales relativas, Δd , y energías de formación, E_f , (en condiciones de crecimiento ricas en Ga y Sb) para GaSb dopado con Mn. Las distancias y energías están en Å y eV, respectivamente.

% Mn	Sustitución	d_{Mn-NN} (Å)	Δd (%)	E_f Rica en Ga	E_f Rica en Sb
50	Mn_{Ga}	2.632	-0.59	1.55	1.31
	Mn_{Sb}	2.600	-1.78	3.11	2.88
25	Mn_{Ga}	2.616	-1.17	1.61	1.37
	Mn_{Sb}	2.575	-2.72	3.22	2.98
12.5	Mn_{Ga}	2.616	-1.21	1.60	1.36
	Mn_{Sb}	2.522	-4.70	3.26	3.02
8.33	Mn_{Ga}	2.619	-1.07	1.60	1.35
	Mn_{Sb}	2.510	-5.21	3.23	2.99
6.25	Mn_{Ga}	2.609	-1.44	1.60	1.36
	Mn_{Sb}	2.496	-5.70	3.20	2.96

Por otro lado se evidenció que la sustitución de Ga es la más estable para todas las concentraciones de Mn. Este resultado coincidió con estudios experimentales recientes de impurezas de Mn en GaAs cúbico, que muestran la existencia de una incorporación preferida de Mn en los sitios Ga [83, 84, 85], en adición a esto, las energías de formación calculadas son inferiores a las del dopaje Mn en GaN [86] y superiores a las del dopaje de Mn en GaAs [87].

Para estudiar en mayor medida las contribuciones magnéticas, se calculó la densidad total de estados (DOS) y densidad parcial de estados (pDOS) para $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ con x creciente ($x = 0.062, 0.083, 0.125, 0.25$ y 0.50). como se muestra en la fig. 5.9.

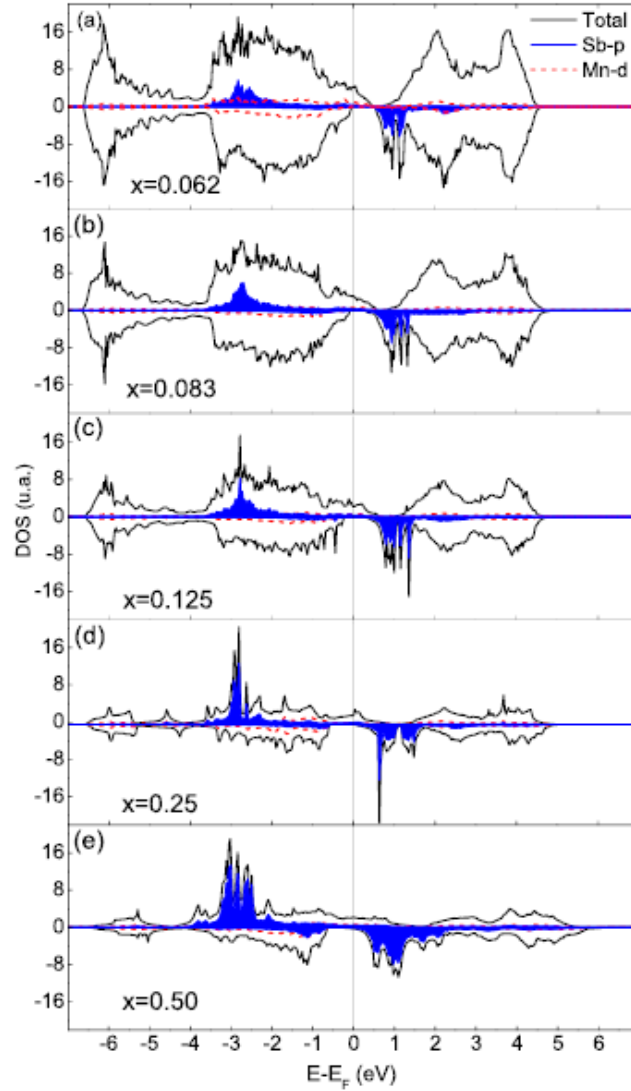


Fig. 5.9: Densidad total de estados (DOS), Mn-d (área azul) y Sb-p (línea roja) DOS parcial de: (a) 6,25% Mn, (b) 8,33% Mn, (c) 12,5% Mn, (d) 25% de Mn, y (e) 50% de GaSb dopado con Mn. El nivel de Fermi (E_f) se pone a 0 eV. Los valores positivos (negativos) corresponden a componentes de spin mayoritario (minoritario).

Se observó que PBEsol predice un gap pequeño tanto para los canales minoritarios como mayoritarios de spin, donde la mayoría de spines (spin-up) aparecen por encima del nivel de

Fermi, dentro de estados desocupados; sólo para el spin minoritario (spin-down), el nivel de Fermi ocurre dentro del gap demostrando el carácter semimetálico del GaSb: Mn.

En el componente de spin mayoritario, el DOS total presentó una región por debajo de ~ -3 eV, que se debió principalmente a los estados Mn-*d* ocupados con alguna contribución de los estados Sb-*p*. A medida que la concentración aumentó (al 50%), este pico se ensanchó ligeramente debido a la superposición de las funciones de onda Mn-*d*.

Desafortunadamente, no es posible comparar la posición de este pico con los datos experimentales disponibles. Sin embargo Adell et al. [88] and Okabayashi et al. [89] por medio de experimentos de fotoemisión obtuvieron una posición de pico de ~ 3.7 eV y 4.5 eV por debajo del nivel de Fermi para GaAs dopado con Mn respectivamente, lo cual coincide con los resultados. Además, se evidenció que la posición del pico principal Mn-*d* es casi una composición independiente. Un resultado similar también fue encontrado por Asklund et al. [90] para los sistemas GaAs dopados con Mn. En el componente de spin minoritario, se observó que los estados de Sb-*p* y Mn-*d* presentaban efectos de hibridación por encima del nivel de energía de Fermi, con una forma similar del DOS parcial en la misma ventana de energía. Este hecho reveló hibridación atómica entre el átomo de Mn y sus cuatro átomos vecinos de Sb para la sustitución Mn_{Ga} , que transfiere la magnetización a los átomos vecinos de Sb (como se muestra en la tabla 5.3). En la fig. 5.3, se encontró que los *p*-estados minoritarios de valencia de Sb son empujados por los estados *d* minoritarios vacíos de Mn a energías inferiores. Por lo tanto, la banda de valencia se convierte en spin polarizado antiparalelo al momento magnético de Mn. Así, los átomos de Mn ganan energía alineándose de forma antiparalela a esta polarización del GaSb, lo cual produce un acoplamiento ferromagnético indirecto entre los átomos de Mn. Este

tipo de interacción cambiaría se llama intercambio $p-d$ de Zener y favorece el orden ferromagnético en el compuesto GaSb: Mn.

Además, como no hay estado en el nivel de Fermi para el canal de spin minoritario, se obtuvo un ferromagnético semimetálico con un momento magnético entero de $4,0 \mu_B$ para GaSb: Mn.

En el caso de la sustitución de Mn_{Ga} en GaSb, una vacante de Ga produce tres huecos en la banda de valencia dejando enlaces colgantes de Sb. Cuando Mn ocupa el sitio Ga, dona tres electrones para cumplir la unión (Mn^{+3}). El Manganese se queda con cuatro electrones d no emparejados, que dan lugar a $4.0 \mu_B$, como se muestra en la tabla 5.3:

Tabla 5.3: Momento magnético total (MMT), los momentos magnéticos proyectados dentro de las esferas Mn (MM_{Mn}) y Sb (Ga) en μ_B , respectivamente. Mn- d^Q indica carga en la esfera alrededor de Mn para electrones d .

		MMT	MM_{Mn}	$MM_{Sb(Ga)}$	Mn – d^Q
50	Mn_{Ga}	3.971	3.739	-0.086	4.959
	Mn_{Sb}	4.166	3.923	-0.041	4.971
25	Mn_{Ga}	4.003	3.704	-0.046	4.969
	Mn_{Sb}	3.581	3.723	-0.057	4.949
12.5	Mn_{Ga}	3.984	3.705	-0.045	4.971
	Mn_{Sb}	2.799	3.413	-0.091	5.011
8.33	Mn_{Ga}	3.988	3.718	-0.043	4.968
	Mn_{Sb}	2.590	3.348	-0.095	5.025
6.25	Mn_{Ga}	4.011	3.734	-0.037	4.971
	Mn_{Sb}	2.209	3.241	-0.102	5.035

En una situación realista, puede haber donantes compensadores, por ejemplo, antisites de Sb y átomos Mn intersticiales. Recientemente, esta valencia de Mn^{+3} ha sido observada por Kitchen et al. [91] usando un microscopio de tunelamiento de exploración (STM) en muestras de GaAs dopadas con Mn. Además el componente principal del momento magnético total está localizado

en los átomos de Mn. Las contribuciones adicionales provienen de la región interesférica y los átomos de Sb situados cerca de Mn.

El acoplamiento magnético entre el Mn y los primeros vecinos (Ga o Sb) es siempre antiferromagnético, como se muestra en la tabla 5.3. Los resultados obtenidos con estudios previos para el GaAs dopado con Mn, donde se encontró que los niveles de Mn-*d* se acoplaban de forma antiferromagnética con los niveles de *p* de As vecino de Mn [92]. Esto también es consistente con los hallazgos experimentales y teóricos [93, 14] que sugieren que el orden magnético que surge en GaAs:Mn puede ser debido a una interacción de intercambio entre los momentos magnéticos Mn-*d* localizados con una banda *p* de impurezas de donantes deslocalizados. La sustitución de átomos de Ga por átomos de Mn (Mn_{Ga}) mostró que posee un momento magnético total de 4.0 μ_B , que es independiente de la concentración de Mn. Estos resultados indicaron que los semiconductores GaSb también pueden considerarse candidatos atractivos como materiales anfitriones para dispositivos espintrónicos.

Finalmente, la temperatura de Curie T_C se estimó aproximadamente por medio de la aproximación de campo medio y se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$T_C = \frac{2\Delta}{3K_B} \quad (5.3)$$

Donde Δ se aproximó Δ como la diferencia de energía total entre las fases antiferromagnética y ferromagnética y k_B denota la constante de Boltzmann [96]. Usando la Ecuación (5.3), se obtuvo una T_C de 336 K para el 6.25% del dopaje Mn. Este resultado sugiere que el sistema GaSb:Mn tendría una temperatura de Curie por encima de la temperatura ambiente, en mayor acuerdo con las predicciones teóricas de GaAs: Mn [94].

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En este trabajo, se estudiaron las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de GaSb dopado con Mn por medio del cálculo de primeros principios, usando funcionales LDA y aproximación de gradiente generalizado (GGA) de: PBE, PBEsol, PW91, y meta-GGA; RPBE, AM05, TPSS, RTPSS, y MBJ utilizando la teoría funcional de la densidad dentro de un esquema pseudo-potencial de ondas planas.

- Los parámetros estructurales calculados (a), (V_0), (B_0) y la energía de cohesión E_{coh} coincidieron con los resultados experimentales reportados en la literatura. Empezando con los diferentes funcionales usados, fue posible establecer que los funcionales LDA y PBEsol proveen mejores resultados para los parámetros de red calculados (a) y el módulo de volumen (B_0), mientras que para la energía de cohesión (E_{coh}) los funcionales PBEsol y RTPSS fueron obtenidos con valores más cercanos que los reportados experimentalmente.
- Los valores calculados para la energía de la banda prohibida coincidieron con los valores experimentalmente reportados. Sin embargo, el funcional MBJ mostró un menor porcentaje de error con respecto a los valores reportados experimentalmente.
- Los resultados que se obtuvieron indicaron que el GaSb es un compuesto metálico, lo cual no es cierto dado que tiene un gap de $E_g=0.725$ eV (a 300K). Esto pudo atribuirse a que la falta de exactitud térmica del funcional de intercambio-correlación en las

aproximaciones LDA y GGA, no permitió la determinación de la energía de la banda prohibida de forma exacta en este material semiconductor.

- Se encontró una magnetización significativa del sistema GaSb dopado con Mn. Los resultados mostraron que el sustitucional Mn_{Ga} es la configuración más estable, lo que induce un momento magnético de aproximadamente $4,0 \mu_B$ en todas las concentraciones de dopantes.
- Se observó que el átomo de Manganese es el principal contribuyente al momento magnético total, y el momento inducido en los átomos Sb es pequeño y de alineación antiparalela con el átomo Mn, es decir acoplamiento AFM.
- Se encontró que la polarización de spin Mn magnetiza *p*-estados de la vecindad de Sb por medio del mecanismo de hibridación *p-d*. Además, se observó que el dopante Mn introduce un gap de banda en el canal de spin minoritario y un carácter metálico en el canal de spin mayoritario, y los materiales $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$ ($x = 0.062, 0.083, 0.125, 0.25$ y 0.50) resultantes presentaron un comportamiento ferromagnético semimetálico.
- En el análisis vibracional no se pudo especificar a que tipo de fonón (longitudinales o transversales) perteneció el valor encontrado debido a las condiciones de cálculo establecidas; sin embargo, el enfoque computacional utilizado para determinar las propiedades vibracionales del sistema fue óptimo, debido a que los valores encontrados establecieron un intervalo de: LDA 223.332 cm^{-1} , PBE 229.640 cm^{-1} , el cual no logró superar el reportado experimentalmente ($222.7 \text{ cm}^{-1} - 230.0 \text{ cm}^{-1}$).
- Una impureza de átomos de Mn prefirió un sitio sustitucional de Ga (Mn_{Ga}) que un sitio sustitucional de Sb por cerca de 1.60 eV.

Los resultados arrojados por esta investigación indicaron que este material es un candidato importante en el diseño de nuevos dispositivos funcionales para aplicaciones espintrónicas y podría ser usado como referencia para estudios teóricos y experimentales basados en GaSb.

Como perspectiva de este estudio, se plantea investigar las propiedades ópticas, densidad de estados y estructura de bandas del compuesto GaSb dopado con Mn (GaSb:Mn) aplicando métodos teóricos para concentraciones menores al 10% en el dopaje con Mn. En adición a esto, también se propone realizar la investigación de caracterización experimental de todas las propiedades desarrolladas en esta tesis de maestría en colaboración con el grupo de investigación de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones, de la Universidad Nacional de Colombia.

PUBLICACIONES

- E. Castaño, N. Seña, V. Mendoza, R. González, A. Dussanb, and F. Mesac, First Principles Calculations of the Electronic and Structural Properties of GaSb, *Semiconductors*, **50** 1280–1286, (2016)
- N. Seña, A. Dussan, F. Mesa, E. Castaño, and R. González, Electronic structure and magnetism of Mn-doped GaSb for spintronic applications: A DFT study, *Journal of Applied Physics* **120**, 051704 (2016).

REFERENCIAS

- [1] N. Liu, G. Y. Gao, J. B. Liu, and K. L. Yao, Comput. Mater. Sci. **95**, 557 (2014).
- [2] N. Liu, G. Y. Gao, J. B. Liu, and K. L. Yao, Phys. B: Condens. Matter **405**, 1663. (2010).
- [3] C. H. Fu et al. Microelectron. Eng. **147**, 330 (2015).
- [4] Z. Lixue, S. Weiguo, Xu Yingqiang, Z. Lei, Z. Liang, and Si Junjie, Infrared Phys. Technol. **65**, 129 (2014).
- [5] Y. Hong, Shu Yue, and Tang Liangliang, Solar Energy Mater. Solar Cells **125**, 268 (2014).
- [6] Y. Guandong, Z.Feng, and D. Shan, J. Cryst. Growth **316**, 145 (2011).
- [7] A. Malsawmtluanga, Lalnunpuia, R. Ralte, Z. Pachuau, Ind. J. Sci. Res. and Tech, **108-111** (2014)
- [8] A. Jivani, A. Jani , Turkish Journal of Physics, **36** 215-223, (2012).
- [9] E. Dynowska, J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, J. Z. Domagala, J. Sadowski, T. Wojciechowski, S. Kret, B. Kurowska, A. Kwiatkowski, and W. Caliebe, Rad. Phys. Chem. **80**, 1051 (2011).
- [10] A. Wolska, M. T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, J. Sadowski, A. Reszka, and B. J. Kowalski, Rad. Phys. Chem. **80**, 1026 (2011).
- [11] S. Wei-Feng, Li Mei-Cheng, and Z. Lian-Cheng, Superlatt. Microstruct. **49**, 81 (2011).
- [12] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. Chang and L. Esaki, Phys.Rev. Lett. **63**,1849 (1989).
- [13] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. Von Molnar and L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- [14] H. Ohno, A. Shen , F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. Appl. Phys. Lett, **69**, 363 (1996).

- [15] T. Dietl, A. Haury and M. d'Aubigne, Phys. Rev. B, **55**, R3347 (1997).
- [16] I. N. Remediakis and E. Kaxiras, Phys. Rev. **59**, 5536, (1998).
- [17] S. Sanvito, P. Ordejón, N. Hill, Phys. Rev. B, **63**, 165206, (2001).
- [18] R. Ahmed, Fazal-e-Aleem, S. Hashemifar, H. Rashid, and H. Akbarzadeh, Commun. Theor. Phys. (Beijing, China) **52**, 527–533, (2009).
- [19] K. Yoon-Suk, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. **82**, 205212, (2010).
- [20] Al-Douri Y & Reshak AH, Applied Physics A, **104**, 1159-1167, (2011).
- [21] P. Blaha, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D & Luitz J, Vienna University of Technology, (2001).
- [22] P. Jadaun, H. Nair, V. Lordi, S. Bank, and S. Banerjee, 71.15.Mb, 71.55.Eq, (2014).
- [23] J. Buckeridge, D. O. Scanlon, T. D. Veal, M. J. Ashwin, A. Walsh, and C. R. A. Catlow, Phys. Rev. B **89**, 014107 (2014).
- [24] M. Born and R. Oppenheimer. Ann. Phys. **84** (20), 457, (1927).
- [25] P. Hohenberg y W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [26] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev **140**, A1133, (1965).
- [27] R.O. Jones y O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61**, 689 (1989).
- [28] C. J. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Second Edition. Editorial Jonh Wiley & Sons. 2002.
- [29] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [30] W. Konh. Electronic Structure of Matter -Wave functions and Density Functionals. Nobel Lecture (1999).
- [31] M. Fuchs, J.L.F. Da Silva, C. Stampfl, J. Neugebauer y M. Scheffler, Phys. Rev. B **65**, 245212 (2002).
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865, (1996).
- [33] J. Kohanoff Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods. Cambridge University Press, (2006).

- [34] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [35] D. Singh and L. Nordstrom. Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method. Springer, (2006).
- [36] J. C. Phillips and L. Kleinman. Phys. Rev. B., **116**, 287 (1959)
- [37] Yu, P. Cardona, M. Fundamentals of Semiconductors: Physics and materials properties. Fourth edition. Heidelberg (Germany): Springer-Verlag, (2010).
- [38] Li, S. Semiconductor Physical Electronics. Second Edition. New York (USA): Springer Science, (2006).
- [39] J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29 (1988).
- [40] A. Mauger, C. Godart, Phys. Rep. **141**, 51(1986).
- [41] M. Reed. Tesis Doctoral, North Carolina State University (2003).
- [42] S. Blundell and D. Thouless, Magnetism in condensed matter, vol. 13, Oxford University Press New York, (2001).
- [43] K. Buschow and F. de Boer Physics of Magnetism and Magnetic Materials. Kluwer Academic Publishers, (2003).
- [44] P.W. Anderson; Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- [45] J. Goodenough; Phys. Rev. **100**, 564 (1955).
- [46] J. Burgos, Estudio de algunas propiedades magnéticas del compuesto ferrita NiFe₂O₄ usando Teoría del Funcional de la Densidad, Universidad de los Andes, Venezuela (2015).
- [47] C. Zener, Phys, Rev., **82**, 403, (1951).
- [48] L. Tisza, Phys, Rev., **72**, 403, (1947).
- [49] C. Hass. “Spin scattering and Magnetoresistence of magnetic semiconductors”. Phys. Rev., **168**, 531-538, (1968).
- [50] N. Lebedeva, S. Novikov, T. Saloniemi and P.Kuivalainen, Physica Scripta **114**, 85, (2004).
- [51] M. Bernal, Propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de aleaciones ternarias de Ga_{1-x}AsMn_x crecidas por Magnetron Sputtering, Universidad Nacional de Colombia, (2010).

- [52] L. Esaki, J. Cryst. Growth **52**, 227 (1981).
- [53] C. Anayama, T. Tanahashi, H. Kuwatsuka, S. Nishiyama, S. Isozumi, and K. Nakajima, Appl. Phys. Lett. **56**, 239 (1990).
- [54] P. S. Dutta, H. L. Bhat, Vikram Kumar, App. Phys. Rev., **81**, 9 (1997).
- [55] A. C. Lawson, A. C. Larson, M. C. Aronson, Z. Fisk, P. C. Canfield, J. D. Thompson, R. B. von Dreele, and S. Johnson, J. Appl. Phys. **76**, 7049, (1994).
- [56] M. O’Keeffe and S. Andersson, Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr. **33**, 914, (1977).
- [57] Y. Endoh and Y. Ishikawa, J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 1614, (1971).
- [58] B. Schirmer, B. Feldmann, A. Sokoll, Y. Gauthier, and M. Wuttig, Phys. Rev. B **60**, 5895, (1999).
- [59] T. Oguchi and A. J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. **46**, L1, (1984).
- [60] H. Fujihisa and K. Takemura, Phys. Rev. B **52**, 13257, (1995).
- [61] I. Di Marco, J. Minár, S. Chadov, M. Katsnelson, H. Ebert, and A. Lichtenstein, Phys. Rev. B **79**, 115111, (2009).
- [62] L. Orgel, Introducción a la Química de los Metales de Transición: Teoría de Campo Ligando, Ed. Reverté S. A. (2003).
- [63] Klein, C. Hurlbut, C. S. Manual de Mineralogía. Ed. Reverté S. A. (2003).
- [64] V. Swaminathan and A. T. Macrander, Materials aspects of GaAs and InP based structures , Prentice–Hall, Englewood Cliffs, NJ, Chap. **1**, (1991).
- [65] D. Varshney, G. Joshi, M. Varshney, Swarna Shriya, G. Kresse, and J. Hafner, Phys. Rev. B **49**, 14251 (1994).
- [66] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [67] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
- [68] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [69] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Norskov, Phys. Rev. B **59**, 7413 (1999).

- [70] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, Phys. Rev. Lett. **91**, 146401 (2005).
- [71] P. Scharoch and M. Winiarski, Comput. Phys. Commun. **184**, 2680 (2013).
- [72] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **102**, 226401 (2009).
- [73] P. E. Blochl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, ibid. **59**, 1758 (1999).
- [74] G. Kresse and J. Furthmuller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996); Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [76] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [77] T. C. McGlinn, T. N. Krabach, M. V. Klein, G. Bajor, J. E. Greene, B. Kramer, S. A. Barnett, A. Lastras, and S. Gorbalkin, Phys. Rev. B **33**, 8396 (1986).
- [78] K. Aoki, E. Anastassakis, and M. Cardona, Phys. Rev. B **30**, 681 (1984).
- [79] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, L. A. Constantin, and J. W. Sun, Phys. Rev. Lett. **106**, 179902(E) (2011).
- [80] A. H. Reshak, Eur. Phys. J. B **47**, 503 (2005).
- [81] N. N. Sirota and F. M. Gololobov, Sov. Phys. Dokl. **144**, 89 (1962).
- [82] S. Kotochigova, Z. H. Levine, E. L. Shirley, M. D. Stiles, and C. W. Clark, Phys. Rev. A **55**, 191 (1997).
- [83] M. R. Islam, N. F. Chen, and M. Yamada, Cryst. Res. Technol. **43**, 1091 (2008).
- [84] O. D. D. Couto, Jr., M. J. S. P. Brasil, F. Iikawa, C. Giles, C. Adriano, J. R. R. Bortoleto, M. A. A. Pudenzi, H. R. Gutierrez, and I. Danilov, Appl. Phys. Lett. **86**, 071906 (2005).
- [85] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Daweritz, and K. H. Ploog, J. Appl. Phys. **92**, 4672 (2002).
- [86] X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl, Phys. Rev. B **76**, 045201 (2007).
- [87] P. Mahadevan and A. Zunger, Phys. Rev. B **68**, 075202 (2003).
- [88] M. Adell, L. Ilver, J. Kanski, J. Sadowski, R. Mathieu, and V. Stanciu, Phys. Rev. B

70, 125204 (2004).

- [89] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Misokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, Phys. Rev. B **64**, 125304 (2001).
- [90] H. Asklund, L. Ilver, J. Kanski, J. Sadowski, and R. Mathieu, Phys. Rev. B **66**, 115319 (2002).
- [91] D. Kitchen, A. Richardella, J. M. Tang, M. E. Flatte, and A. Yazdani, Nature **442**, 436, (2006).
- [92] B. Sanyal, O. Bengone, and S. Mirbt, Phys. Rev. B **68**, 205210 (2003).
- [93] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A. H. MacDonald, Rev. Mod. Phys. **78**, 809 (2006).
- [94] J. Kudrnovsky, I. Turek, V. Drchal, F. Maca, P. Weinberger, and P. Bruno, Phys. Rev. **69**, 115208 (2004).
- [95] Y. Erazo, *Estudio Teórico de la disociación de CH₄ en superficies (100), (110) y (111) de Rh y Ni: efecto de la composición y estructura de la superficie*. Universidad Técnica Particular de Loja, (2011).
- [96] D. Castillo, *Modelación de la superficie (110) del rutilo con un adsorbato orgánico, importante en aplicaciones fotovoltaicas*. Universidad Técnica Particular de Loja, (2013).